

# ДОКЛАДЫ

## АКАДЕМИИ НАУК СССР

ВЫХОДЯТ ТРИ РАЗА В МЕСЯЦ

Редакционная коллегия: акад. Л. А. Арцимович, акад. А. Г. Бетехтин, акад. С. А. Векшинский, акад. Б. А. Казанский, акад. А. Н. Колмогоров, (зам. главного редактора), акад. С. А. Лебедев, акад. А. И. Опарин (главный редактор), акад. Е. Н. Павловский, акад. Л. И. Седов, акад. Н. М. Страхов, акад. А. Н. Фрумкин (зам. главного редактора)

29-й ГОД ИЗДАНИЯ

1961

ТОМ 137, № 1

СОДЕРЖАНИЕ

### МАТЕМАТИКА

	Стр.
Г. Я. Арешкин. Направления Коши и расширения регулярных пространств.	9
Ю. Л. Васильев. О сравнении сложности тупиков д. н. ф. и минимальных д. н. ф.	13
А. Д. Вентцель. Неотрицательные аддитивные функционалы от марковских процессов . . . . .	17
В. М. Волосов. О методе усреднения . . . . .	21
Н. В. Ефимов и Э. Г. Позняк. Некоторые преобразования основных уравнений теории поверхностей . . . . .	25
В. А. Ильин. О разрешимости задач Дирихле и Неймана для линейного эллиптического оператора с разрывными коэффициентами . . . . .	28
В. Ф. Кротов. Основная задача вариационного исчисления для простейшего функционала на совокупности разрывных функций . . . . .	31
А. В. Погорелов. О регулярности выпуклых поверхностей с регулярной метрикой в пространстве Лобачевского . . . . .	35
Е. Г. Скляренко. О совершенных бикompактных расширениях . . . . .	39
М. Ш. Хузурбазар. К теории мультипликативных групп тел . . . . .	42
И. А. Шишмарев. Равномерные оценки производных решений задачи Дирихле и задачи на собственные функции для оператора $Lu = \operatorname{div}(\rho(x)\operatorname{grad} u) + q(x) \cdot u$ с разрывными коэффициентами . . . . .	45

### ГИДРАВЛИКА

И. А. Чарный, [Д. С. Вилькер], Б. И. Мительман и Г. Д. Розенберг. О двухфазных сверхзвуковых потоках . . . . .	48
--	----

### АСТРОНОМИЯ

Ю. Н. Парийский. Особенности радиоизлучения NGC 4486 . . . . .	49
--	----

### ФИЗИКА

Б. Т. Вавилов. К вопросу об угловом распределении в множественных процессах . . . . .	51
А. А. Воробьев, А. П. Комар и В. А. Королев. О возможности уменьшения величины флуктуаций ионизации в газах . . . . .	54
В. А. Молчанов, В. Г. Тельковский и В. М. Чичеров. Анизотропия катодного распыления монокристаллов . . . . .	58

А. Е. Станевич и Н. Г. Ярославский. Низкочастотный инфракрасный спектр поглощения водородной связи в жидкой воде и кристаллогидратах . . .	60
К. С. Шифрин и В. Ф. Раскин. Чувствительность полидисперсной индикатрисы к форме кривой распределения . . . . .	64

## ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Л. С. Палатник, Ю. Ф. Комник, В. М. Кошкин и Е. К. Белова. Об одной группе тройных полупроводниковых соединений . . . . .	68
---	----

## ГЕОФИЗИКА

Ш. А. Мусаелян. О долгосрочном прогнозе аномалии вертикальных скоростей движения воздуха над северным полушарием Земли . . . . .	72
Цзэн Цин-цунь. Применение полной системы уравнений термо-гидродинамики к краткосрочному прогнозу погоды в двухуровневой модели . . . . .	76
П. А. Шумский. Движение ледников . . . . .	79

## ХИМИЯ

К. К. Вентер и С. А. Гиллер. Нитрование некоторых $\alpha$ , $\beta$ -ненасыщенных альдегидов и кетонов фуранового ряда . . . . .	83
А. А. Гринберг и М. И. Гельфман. К вопросу об устойчивости комплексных соединений двухвалентной платины. Соединения тетраминового типа . . . . .	87
Гильм Камай и Ю. Ф. Гатилов. О разделении асимметрических арсониевых соединений на оптически активные антиподы . . . . .	91
Д. С. Каменецкая. О разделении компонентов сплавов при наличии разности температур . . . . .	94
Д. Н. Курсанов и В. Н. Сеткина. О протонной подвижности атомов водорода хлористого ацетила . . . . .	96
Р. О. Матевосян, Е. Г. Габриэлян, А. К. Чирков и И. Я. Постовский. Сравнительная дегидрирующая способность некоторых диарилпикрилгидразильных радикалов . . . . .	99
А. Н. Несмеянов, В. А. Сазонова и В. Н. Дрозд. О реакциях галондопроизводных этил- и ацетилферроцена . . . . .	102
Ник. А. Несмеянов и Б. Н. Струнин. Сульфирование ацильных и карбметоксильных производных ферроцена . . . . .	106
С. М. Скуратов и С. М. Штехер. Некоторое уточнение значения постоянных в схеме В. М. Татевского для расчета теплот горения алканов . . . . .	109
У Гуань-ли, Е. Б. Соколова, И. Е. Членов и А. Д. Петров. Синтез одноатомных предельных и ацетиленовых третичных спиртов ряда ферроцена . . . . .	111

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Г. П. Гладышев и С. Р. Рафиков. Иницирование полимеризации электрическими зарядами, возникающими на границе раздела фаз . . . . .	113
А. И. Китайгородский. О взаимодействии валентно не связанных атомов углерода и водорода . . . . .	116
В. Н. Кондратьев. Константа скорости реакции $\text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH}$ . . . . .	120
А. А. Мальцев, В. К. Матвеев и В. М. Татевский. О природе «флуктуационных полос борной кислоты» . . . . .	123
И. Л. Ройх и И. П. Болотич. О соотношении между выделяющейся $\text{H}_2\text{O}_2$ и количеством образующихся молекул окисла при атмосферной коррозии Mg и Al . . . . .	126

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

К. К. Андреев и Б. Н. Кондриков. О горении смесей азидов свинца и жидких нитроэфиров . . . . .	130
--	-----

## ГЕОЛОГИЯ

М. Н. Грамм, Н. И. Гряднев и А. Х. Ходжиматов. К генезису кайнозойских моласс центральной части Ферганской впадины (по материалам глубокого бурения) . . . . .	135
Г. В. Дюпина. Споры из фаменских отложений Урала . . . . .	139
И. Ю. Лапкин. К стратиграфии нижней перми юга Русской платформы . . . . .	143
Е. Г. Маев. О проявлении конседиментационной складчатости на дне южного Каспия . . . . .	146
А. А. Никонов. О водно-ледниковых образованиях и ходе сокращения материкового оледенения на северо-востоке Фенноскандии . . . . .	150
Н. Н. Форш и А. Н. Храмов. Палеомагнетизм и палеоклиматы на Русской платформе в карбоне и перми . . . . .	154
М. Н. Чугаева. Ордовикские отложения Селенняхского кряжа . . . . .	158



- В. Н. Корценштейн. К вопросу о предельной концентрации растворенных углеводородов в подземных водах меловых горизонтов Предкавказья в связи с оценкой перспектив нефтегазоносности мезозойских отложений . . . 162

## МИНЕРАЛОГИЯ

- Ю. Ахундов, Х. С. Мамедов и Н. В. Белов. Кристаллическая структура брандизита . . . 167

## ПЕТРОГРАФИЯ

- Л. Г. Кваша и Г. С. Горшков. К петрохимии тектитов и земных лав . . . 171  
В. И. Копорулин. О происхождении цеолитового цемента в песчано-гравийных породах угленосной толщи юго-восточной части Иркутского бассейна . . 174  
В. Я. Посыльный. Изменение удельного веса углей в процессе метаморфизма . 178

## ЛИТОЛОГИЯ

- Т. Т. Клубова. О генезисе меловых глин Западно-Сибирской низменности . . 182

## ГИСТОЛОГИЯ

- К. Г. Щитков. Гистохимическая характеристика тканей, окружающих метастазы опухоли Броуна — Пирс в печень . . . 185

## МИКРОБИОЛОГИЯ

- В. Г. Плакунова. О возможности регулирования pH среды по ходу развития микроорганизмов с помощью ионообменных смол . . . 186

## БИОФИЗИКА

- В. В. Попов. Деструкция глаза как следствие внутриглазных операций, сделанных после значительного ионизирующего облучения . . . 192  
Г. Е. Фрадкин. Репродукция фага в облученных нежизнеспособных (неделяющихся) клетках . . . 196  
В. Е. Холмогоров и А. Н. Теренин. Светоиндуцированный сигнал э. п. р. в кристаллическом хлорофилле в присутствии паров воды . . . 199

## БИОХИМИЯ

- С. А. Бурнашева и М. В. Ефременко. Адениновые нуклеотиды и аденозинтрифосфатазная активность инфузорий вида *Tetrahymena pyriformis* . . . 203  
Н. А. Гумилевская и Н. М. Сисакян. О нуклеотидном составе нуклеиновых кислот некоторых видов насекомых . . . 206  
А. А. Гуревич и Н. А. Голосова. О действии азарации и перекиси водорода на восстановление метгемоглобина . . . 210  
Т. Н. Евреинова, И. М. Давыдова, А. П. Суковер и С. В. Горюнова. Нуклеиновые кислоты термофильной синезеленой водоросли *Mastigocladus laminosus* Cohn. . . 213  
Сюй Тин-сень и М. И. Лерман. Переаминирование между амидами  $\alpha$ -амино- и  $\alpha$ -кетодикарбоновых кислот . . . 217

## ЭМБРИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

- Т. Б. Батыгина. Изменение мужских гамет в ходе оплодотворения у пшениц . 220

## ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

- П. В. Лебедев и Н. С. Мельник. Влияние азота и интенсивности света на кущение и продуктивность тимopheевки луговой (*Phleum pratense* L.) . . . 224

## ФИТОПАТОЛОГИЯ

- Э. И. Слепян. Типы почковых терат, вызываемых членистоногими, и их структурные различия . . . 228

## ЗООЛОГИЯ

- М. И. Константинова. Формирование мускулатуры в процессе морфогенеза *Narmothoe imbricata* L. (Polychaeta) . . . 232

## ФИЗИОЛОГИЯ

- Я. А. Винников и М. М. Соколова. Сорбция витального красителя волосковыми клетками кортиева органа улитки морской свинки в условиях относительного покоя и звукового воздействия . . . 236  
Д. В. Юир, В. Попл и Д. М. Росс. Сульфгидрильные группы и нервномышечная активность у беспозвоночных . . . 240

## ПАРАЗИТОЛОГИЯ

- А. М. Лопухина. Влияние *Triclaenophorus nodulosus* Pallas (Cestoda, Pseudophyllidea) на сеголетков радужной форели . . . 244

# CONTENTS

<i>MATHEMATICS</i>	<i>Pages</i>
G. J. Areshkin. Cauchy's directions and the extensions of regular spaces . . .	9
Iu. L. Vasiliev. Comparison of impass d. n. f. and minimum d. n. f. with reference to complexity . . . . .	13
A. D. Ventsel'. Non-negative additive functionals of Markoff processes . . . .	17
V. M. Volosov. Averaging method . . . . .	21
N. V. Efimov, E. G. Pozniak. Some transformations of the fundamental equations in the theory of surfaces . . . . .	25
V. A. Il'in. The solvability of Dirichlet's and Neiman's problems for a linear elliptic operator with discontinuous coefficients . . . . .	28
V. F. Krotov. The principal problem of the calculus of variations for the simplest functional on a set of discontinuous functions . . . . .	31
A. V. Pogorelov. Regular convex surfaces with a regular metric in Lobachevsky space . . . . .	35
E. G. Skliarenko. On perfect bicomact extensions . . . . .	39
M. S. Huzurbazar. On the theory of multiplicative groups of division rings . .	42
I. A. Shishmarev. Uniform evaluations of the derivatives of solutions to Dirichlet's problem and to the problem of eigen-functions for the $Lu = \text{div}(p(x) \text{grad } u) + q(x) \cdot u$ operator with discontinuous coefficients . .	45
<i>HYDRAULICS</i>	
I. A. Charnyi, D. S. Vil'ker, B. I. Mitel'man, G. D. Rosenberg. Two-phase supersonic flows . . . . .	48
<i>ASTRONOMY</i>	
Iu. N. Pariiskii. Features characteristic of the NGC 4486 radio-waves . . . .	49
<i>PHYSICS</i>	
B. T. Vavilov. On angular distribution in multiple processes . . . . .	51
A. A. Vorobiev, A. P. Komar, V. A. Korolev. On the possibility of decreasing the value of ionization fluctuations in gases . . . . .	54
V. A. Molchanov, V. G. Tel'kovskii, V. M. Chicherov. Anisotropy of the cathode dissipation of single crystals . . . . .	58
A. E. Stanevich, N. G. Iaroslavskii. Low-frequency infrared absorption spectrum of the hydrogen bond in liquid water and aqua compounds . . . . .	60
K. S. Shifren, V. F. Raskin. Sensitivity of the polydispersion scattering function to the shape of the distribution curve . . . . .	64
<i>TECHNICAL PHYSICS</i>	
L. S. Palatnik, Iu. F. Komnik, V. M. Koshkin, E. K. Belova. A certain group of ternary semiconducting compounds . . . . .	68
<i>GEOPHYSICS</i>	
S. A. Musaeljan. Hydrodynamical long-range forecasting of the anomalies of the air vertical velocity over the Northern Hemisphere . . . . .	72
Tsen Tsin-tsun. The application of a complete system of thermo-hydrodynamic equations to short-term weather forecast in a two-level model . . . . .	76
P. A. Shumskii. Movement of glaciers . . . . .	79
<i>CHEMISTRY</i>	
K. K. Venter, S. A. Giller. Nitration of some $\alpha$ , $\beta$ -unsaturated aldehydes and ketones in the furan series . . . . .	83
A. A. Grinberg, M. I. Gel'fman. On the stability of complex compounds of bivalent platinum . . . . .	87
Gilm Kamai, Iu. F. Gatilov. Separation of asymmetric arsonium compounds into optically active antipodes . . . . .	91
D. S. Kamenetskaia. Separation of the components of an alloy when there is temperature difference . . . . .	94
D. N. Kursanov, V. N. Setkina. The proton mobility of hydrogen atoms in acetyl chloride . . . . .	96
R. O. Matevosian, E. G. Gabrielan, A. K. Chirkov, I. J. Postovskii. Comparative dehydrogenation ability of some diarylpicrylhydrazyl radicals . . . . .	99
A. N. Nesmeyanov, V. A. Sazonova, V. N. Drozd. Reactions of halogen derivatives of ethyl- and acetyl-ferrocene . . . . .	102
Nik. A. Nesmeyanov, B. N. Strunin. The sulfuration of acyl and carbmethoxyl derivatives of ferrocene . . . . .	106
S. M. Skuratov, S. M. Shtecher. Refinement of the values of constants in Tataevskii's scheme for the calculation of the burning temperature of alkanes .	109



U Guan-li, E. B. Sokolova, I. E. Chlenov, A. D. Petrov. Synthesis of monoatomic saturated alcohols and tertiary acetyl alcohols in the ferrocene series . . .	111
---	-----

## PHYSICAL CHEMISTRY

G. P. Gladyshev, S. R. Rafikov. The initiation of polymerization by electric charges arising at the phase separation boundary . . . . .	113
A. I. Kitaigorodskii. The interaction of valence-unbound carbon and hydrogen atoms . . . . .	116
V. N. Kondratiev. Reaction rate constant of $\text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH}$ . . .	120
A. A. Mal'tsev, V. K. Matveev, V. M. Tatevskii. On the nature of the fluctuation bands of boric acid . . . . .	123
I. L. Roikh, I. P. Bolotich. Relation between the $\text{H}_2\text{O}_2$ isolated and the quantity of oxide molecules formed in the atmospheric corrosion of Mg and Al . . . . .	126

## CHEMICAL TECHNOLOGY

K. K. Andreev, B. N. Kondrikov. The burning of lead azide mixtures with liquid nitroethers . . . . .	130
--	-----

## GEOLOGY

M. N. Gramm, N. I. Gridnev, A. Kh. Khodjimotov. On the genesis of Cenozoic molasses of the central part of the Ferghana depression . . . . .	135
G. V. Dupina. Spores from Fammenian deposits of the Urals . . . . .	139
I. Iu. Lapkin. On the stratigraphy of the Lower Permian of the South of the Russian Platform . . . . .	143
E. G. Maev. On the manifestation of consedimental folding at the bottom of the southern Caspian . . . . .	146
A. A. Nikonov. On aqueoglacial deposits and the course of reduction of continental glaciation in the North-East of Fenoscandia . . . . .	150
N. N. Forsh, A. N. Khramov. Paleomagnetism, and paleoclimates on the Russian platform during the Carboniferous and the Permian . . . . .	158
M. N. Chugaeva. Ordovician deposits of the Seleniakhsy mountain ridge . . .	154

## HYDROGEOLOGY

V. N. Kortzenstein. On the ultimate concentration of dissolved hydrocarbons in underground Cretaceous waters of Ciscaucasia horizons, as connected with the estimation of oil occurrence indeposits . . . . .	162
---	-----

## MINERALOGY

Iu. Akhundov, Kh. S. Mamedov, N. V. Belov. Crystal texture of brandisite . .	167
--	-----

## PETROGRAPHY

L. G. Kvasha, G. S. Gorshkov. On the petrochemistry of tectites and of earth lavas . . . . .	171
V. I. Koporulin. On the origin of zeolitic cement in sand-gravel rocks of the coal-bearing series in the south-eastern part of the Irkutsk basin . . . . .	174
V. J. Posyl'ny. Variation in the specific weight of coals in the process of metamorphism . . . . .	178

## LITOLOGY

T. T. Klubova. On the genesis of Cretaceous clays of the West-Siberian lowland	182
--	-----

## HISTOLOGY

K. G. Shchitkov. A histochemical description of tissues surrounding the metastasis of Brawn-Piezse tumor in the liver . . . . .	185
---	-----

## MICROBIOLOGY

V. G. Plakunova. On the possibility to control the pH of the medium in the course of development of microorganisms with the aid of ion exchange resins . .	189
--	-----

## BIOPHYSICS

V. V. Popov. Eye destruction resulting from intraocular operations practised following a considerable dose of ionizing radiation . . . . .	192
G. E. Fradkin. Reproduction of phage in irradiated unvital cells (cells failing to divide) . . . . .	196
V. E. Kholmogorov, A. N. Terenin. Light-induced e. s. r. in crystalline chlorophyll in the presence of water vapour . . . . .	199

S. A. Burnasheva, M. V. Efremenko. Adenine nucleotide, and adenosinetriphosphotase activity of Infusoria of the species <i>Tetrahymena Pyriformis</i> . . .	203
N. A. Gumilevskaia, N. M. Sisakian. On the nucleotide composition of nucleic acids of certain insect species . . .	206
A. A. Gurevich, N. A. Golosova. The effect of aeration and hydrogen peroxide on the reduction of methemoglobin . . .	210
T. N. Evreinova, I. M. Davydova, A. P. Sukover, S. V. Goriunov. The nucleic acids of the thermophile blue-green alga <i>Mastigocladus laminosus</i> Cohn. . .	213
Hsu Ting Seng, M. I. Lerman. Transamination between the amides of $\alpha$ -amino- and $\alpha$ -ketodicarboxylic acids . . .	217

## PLANT EMBRYOLOGY

T. B. Batygina. Changes observed in male gametes in the course of fertilization in wheats . . .	220
---	-----

## PLANT PHYSIOLOGY

P. V. Lebedev, N. S. Mel'nik. The effect of nitrogen and of light intensity on til- tering and productivity of <i>Phleum pratense</i> L. . . . .	224
---	-----

## PHYTOPATHOLOGY

E. I. Slepian. Types of bud terata, caused by Arthropodes, and their structural differences . . .	228
---	-----

## ZOOLOGY

M. I. Konstantinova. The formation of musculature in the process of morphoge- nesis of <i>Harmothoe imbricata</i> L. (Polychaeta) . . . . .	232
--	-----

## PHYSIOLOGY

J. A. Vinnikov, M. M. Sokolova. The sorption of vital stain by thread-like cells of the Corti's organs in guinea pigs under conditions of relative rest or sound stimulation . . . . .	236
D. W. Ewer, W. Pople, D. M. Ross. Sulphydryl groups and neuromuscular acti- vity in invertebrates . . . . .	240

## PARASITOLOGY

A. M. Lopukhina. The influence produced by <i>Triaenophorum nodulosus</i> Pallas on young of <i>Salmo gairdneri</i> hatched during the same year . . . . .	244
---	-----

## ПОПРАВКИ

В статье Х. Н. Зейтуняна «К нелинейной теории нестационарного ветра склонов», опубликованной в ДАН, т. 133, № 6, 1960 г.:

На стр. 1320, формула (12), вместо  $(\xi - e')^m$ , следует читать  $(\xi - \xi')^m$ .

На стр. 1321, формула (16), вместо  $\sum_{k=2}^r 2^{k-1} (r-1) (r-1) \dots$  следует читать

$$\sum_{k=2}^r 2^{k-1} (r-1) (r-2) \dots$$

На стр. 1321, формула (19), вместо  $+4\Gamma^2\chi^3F_{n-8}W_{n,2}$  следует читать  $+5\Gamma^2\chi^4F_{n-8}W_{n,2}$ .

В нашей статье (В. М. Даревский и Р. И. Кшнякин, «Устойчивость подкрепленной кольцами цилиндрической оболочки при действии внешнего давления»), помещенной в ДАН, т. 134, № 3, 1960 г., на стр. 549, строка 14, вместо  $k=1+(1+h/N)/[h/N+\kappa a/2R]$  должно быть  $k=1+(1-h/N)/(h/N+\kappa a/2R)$ .

В. М. Даревский, Р. И. Кшнякин



Г. Я. АРЕШКИН

## НАПРАВЛЕНИЯ КОШИ И РАСШИРЕНИЯ РЕГУЛЯРНЫХ ПРОСТРАНСТВ

(Представлено академиком П. С. Александровым 14 X 1960)

Известно, что процесс Кантора — Хаусдорфа пополнения метрических пространств обобщен на равномерные пространства <sup>(1)</sup>. В настоящей работе показывается, что этот процесс по существу не связан с понятием равномерной структуры и может быть обобщен по крайней мере на всевозможные регулярные расширения регулярных пространств. Это достигается введением понятия направления Коши, обобщающего классическое понятие последовательности Коши.

1. В дальнейшем рассматриваются хаусдорфовы топологические пространства. Обозначим через  $\mathcal{U}$  такой открытый базис пространства  $R$ , который обладает свойствами: 1) если  $U$  и  $V \in \mathcal{U}$ , то  $U \cup V$  и  $U \cap V \in \mathcal{U}$ ; 2) если  $U \in \mathcal{U}$ , то  $R - [U_R] \in \mathcal{U}$ , где  $[H]_R$  обозначает замыкание множества  $H$  в пространстве  $R$ . Множества базиса  $\mathcal{U}$  называются окрестностями пространства  $R$ .

Непустая система  $I$  множества базиса  $\mathcal{U}$  называется его  $\alpha$ -идеалом, если выполнены условия: а) из  $U \in I$  следует, что  $U \neq \Lambda$  ( $\Lambda$  обозначает пустое множество); б) из  $U$  и  $V \in I$  следует, что  $U \cap V \in I$ ; в) из  $U \in I$ ,  $V \in \mathcal{U}$  и  $V \supseteq U$  следует, что  $V \in I$ .  $\alpha$ -идеал  $I$  называется примарным, если: д) из  $U = V \cup W$ , где  $U \in I$ , а  $V$  и  $W \in \mathcal{U}$ , следует, что по крайней мере одно из множеств  $V$  и  $W$  принадлежит  $I$  <sup>(2)</sup>.

Пусть  $\Gamma (\leq)$  обозначает направленное частично упорядоченное множество (ч. у. м.) с транзитивным отношением  $\leq$  (см. <sup>(3)</sup>). Концом направления  $\Gamma$  называется такое его подмножество, которое состоит из всех элементов  $\gamma \leq \gamma_0$  для некоторого  $\gamma_0 \in \Gamma$ . Весом ч. у. м.  $\Gamma$  называется наименьшая мощность  $\tau$ , для которой существует подмножество  $\Gamma_1 \subseteq \Gamma$  мощности  $\tau$ , конфинанальное ( $\supseteq$ )  $\Gamma$ .

Направлением множеств в  $R$  называется всякая (непустая) система  $\{H_\gamma\}_\Gamma$  его подмножеств, индексированная с помощью направленного ч. у. м.  $\Gamma$ . Если  $\Gamma_1 \supseteq \Gamma$ , то  $\{H_\gamma\}_{\Gamma_1}$  называется поднаправлением направления  $\{H_\gamma\}_\Gamma$ . Всякий  $\alpha$ -идеал  $I$  базиса  $\mathcal{U}$  можно рассматривать как направление множеств по включению.  $I = \{U_\gamma\}_\Gamma$ , где  $\gamma_1 \leq \gamma_2$  ( $\gamma_1, \gamma_2 \in \Gamma$ ) означает, что  $U_{\gamma_1} \subseteq U_{\gamma_2}$ .

Наименьшая мощность, бо́льшая или равная весу всякого примарного  $\alpha$ -идеала базиса  $\mathcal{U}$ , называется локальным весом пространства  $R$  относительно базиса  $\mathcal{U}$  и обозначается через  $\tau(R, \mathcal{U})$ .

Пусть  $x \in R$ . В дальнейшем через  $I_x$  обозначается система всех окрестностей точки  $x$ .  $I_x$  является примарным  $\alpha$ -идеалом базиса  $\mathcal{U}$ . Вес  $\tau(x)$  направления множеств  $I_x$  не зависит от выбора базиса  $\mathcal{U}$  и называется весом пространства  $R$  в точке  $x$ . Наименьшая мощность, бо́льшая или равная  $\tau(x)$  для всякого  $x \in R$ , называется локальным весом пространства  $R$  и обозначается через  $\tau(R)$ . Очевидно, что  $\tau(R, \mathcal{U}) \geq \tau(R)$ .



Верхним топологическим пределом  $\overline{\text{lt}}_{\Gamma} H_{\gamma}$  направления множеств  $\{H_{\gamma}\}_{\Gamma}$  называется множество  $\bar{H}$  таких точек  $x$ , для каждой окрестности  $U(x)$  которых существует такое  $\Gamma_1 \subseteq \Gamma$ , что  $U(x) \cap H_{\gamma} \neq \Lambda$  при  $\gamma \in \Gamma_1$ . Нижним топологическим пределом  $\text{lt}_{\bar{\Gamma}} H_{\gamma}$  направления множеств  $\{H_{\gamma}\}_{\Gamma}$  называется множество  $H$  всех таких точек  $x$ , каждая окрестность  $U(x)$  которых пересекается с почти всеми  $H_{\gamma}$  (т. е.  $U(x) \cap H_{\gamma} \neq \Lambda$  для  $\gamma \leq \gamma_0$ ) (см. <sup>(4,5)</sup>). Направление  $\{H_{\gamma}\}_{\Gamma}$  назовем сходящимся, если  $\overline{\text{lt}}_{\Gamma} H_{\gamma} = \text{lt}_{\bar{\Gamma}} H_{\gamma} = H \neq \Lambda$ , и условно сходящимся, если  $\overline{\text{lt}}_{\Gamma} H_{\gamma} = \text{lt}_{\bar{\Gamma}} H_{\gamma} = \Lambda$ .

2. В случае, когда  $H_{\gamma}$  является одноточечными множествами, мы говорим о направлении точек  $X = \{x_{\gamma}\}_{\Gamma}$ . Всякое направление точек может сходиться только к точке. В этом случае мы пишем  $\text{lt}_{\Gamma} x_{\gamma} = x$ , или  $x_{\gamma} \xrightarrow{\Gamma} x$ . Для того чтобы множество  $H \subseteq R$  было замкнутым, необходимо и достаточно, чтобы оно содержало пределы всех своих сходящихся направлений точек мощности  $\leq \tau(R)$ . Для того чтобы отображение  $y = f(x)$  пространства  $R$  в пространство  $R'$  было непрерывным, необходимо и достаточно, чтобы из  $x_{\gamma} \xrightarrow{\Gamma} x$  в  $R$  следовало  $f(x_{\gamma}) \xrightarrow{\Gamma} f(x)$  в  $R'$  для всякого сходящегося направления точек  $\{x_{\gamma}\}_{\Gamma}$  мощности  $\leq \tau(R)$  (ср. <sup>(6)</sup>).

Направление точек  $X = \{x_{\alpha}\}_A$  называется направлением Коши, или, короче,  $K$ -направлением, относительно базиса  $\mathcal{U}^*$  если существует примарный  $\alpha$ -идеал  $I_X = \{U_{\gamma}\}_{\Gamma}$  базиса  $\mathcal{U}$ , обладающий свойством:

(1) Для всякого  $\gamma \in \Gamma$  существует такой индекс  $\alpha(\gamma) \in A$ , что при  $\alpha \leq \alpha(\gamma)$  справедливо  $x_{\alpha} \in U_{\gamma}$ .

Всякое поднаправление  $Y$   $K$ -направления  $X$  само является  $K$ -направлением, причем в качестве  $I_Y$  можно взять любое  $I_X$ . Всякое сходящееся направление точек пространства  $R$  является  $K$ -направлением.

Если  $X$  и  $Y$  — какие-нибудь два  $K$ -направления, сходящиеся к одной и той же точке, то существует такой примарный  $\alpha$ -идеал  $I$  базиса  $\mathcal{U}$ , что  $I = I_X = I_Y$ .

Для всякого примарного  $\alpha$ -идеала  $I$  существует  $K$ -направление  $X$  мощности  $\leq \tau(R, \mathcal{U})^{**}$ , для которого  $I = I_X$ .

Если все окрестности  $\alpha$ -идеала  $I$  базиса  $\mathcal{U}$  имеют непустое пересечение с некоторым множеством  $H \subseteq R$ , то существует  $K$ -направление  $X$  мощности  $\leq \tau(R, \mathcal{U})$ , составленное из точек множества  $H$ , для которого  $I_X \supseteq I$ .

В регулярном пространстве всякое  $K$ -направление либо сходится, либо условно сходится.

Для того чтобы  $K$ -направление  $X = \{x_{\alpha}\}_A$  сходилось в регулярном пространстве, необходимо и достаточно, чтобы  $\overline{\text{lt}}_A x_{\alpha} \neq \Lambda$ .

Если в регулярном пространстве  $K$ -направление  $X$  сходится к точке  $x$ , то  $I_X \supseteq I_x$ .

Для всякого  $K$ -направления  $X$  регулярного пространства  $R$   $I_X$  содержит всякую окрестность  $U$  базиса  $\mathcal{U}$ , для которой существует окрестность  $V \in \mathcal{U}$  такая, что  $U \supseteq [V]_R$ , а  $V$  содержит некоторый конец направления  $X$ .

3. Как обычно, пространство  $R^+$  называется расширением пространства  $R$ , если  $R$  гомеоморфно некоторому подпространству  $R'$  пространства  $R^+$ , всюду плотному в  $R^+$ .

**Теорема 1.** Пусть  $R$  — регулярное пространство;  $\mathcal{U}$  — какой-нибудь его открытый базис;  $\mathfrak{K}$  — множество всех  $K$ -направлений в  $R$  относи-

\* Мы говорим просто о  $K$ -направлении там, где это не вызывает недоразумений.

\*\* Под мощностью направления  $\{x_{\gamma}\}_{\Gamma}$  понимается мощность множества  $\Gamma$ .



тельно базиса  $\mathcal{U}$  мощности  $\leq \tau(R, \mathcal{U})$ ;  $\mathfrak{R}^+$  — подмножество  $\mathfrak{R}$ , взятое вместе с некоторым отношением эквивалентности  $\sim$  такое, что:

I. Всякое  $X \in \mathfrak{R}$ , сходящееся в  $R$ , принадлежит  $\mathfrak{R}^+$ .

II. Если  $z = \{X_\delta / X_\delta \in \mathfrak{R}^+\}_{\delta \in \Delta}$  — некоторый класс эквивалентных друг другу  $K$ -направлений, а  $\{I_{X_\delta}^l\}_{l \in L(\delta)}$  — система всех соответствующих  $X_\delta$  согласно определению п. 2 примарных  $\alpha$ -идеалов базиса  $\mathcal{U}$  и

$$I_z = \bigcap_{\delta \in \Delta} \bigcap_{l \in L(\delta)} I_{X_\delta}^l,$$

то класс  $z$  содержит всякое  $K$ -направление  $X \in \mathfrak{R}$ , для которого существует  $I_X \supseteq I_z$ .

III. Если  $X$  и  $Y \in \mathfrak{R}^+$ , причем: а) если  $X \rightarrow x$  и  $Y \rightarrow x$  в  $R$ , то  $X \rightarrow Y$ ; в) если  $X \rightarrow x$  и  $Y \rightarrow y$  в  $R$  и  $x \neq y$ , то  $X \not\rightarrow Y$ ; с) если  $X \rightarrow x$ , а  $Y$  условно сходится в  $R$ , то  $X \not\rightarrow Y$ .

Обозначим через  $R^+$  множество всех классов эквивалентных между собой  $K$ -направлений из  $\mathfrak{R}^+$ . Определим в  $R^+$  сходимость по правилу:

IV. Направление точек  $\{z_\alpha\}_\alpha$  множества  $R^+$  назовем сходящимся к точке  $z \in R^+$ , если для всякой окрестности  $U \in J_z$  найдется такой индекс  $\alpha_0 \in A$ , что при  $\alpha \leq \alpha_0$   $U$  содержит некоторый конец любого  $K$ -направления  $X_\alpha \in z_\alpha$ .

Выделим в  $R^+$  систему множеств  $\mathfrak{F}^+$ , содержащих пределы всех своих сходящихся направлений точек мощности  $\leq \tau(R, \mathcal{U})$ . Примем ее в качестве системы замкнутых множеств в  $R^+$ . Тогда  $R^+$  будет  $T_1$ -пространством, являющимся расширением пространства  $R$ . При этом функция  $x' = \varphi(x)$ , ставящая в соответствие каждой точке  $x \in R$  класс  $x'$ , содержащий стационарное  $K$ -направление, порожденное точкой  $x$ , осуществляет гомеоморфное отображение пространства  $R$  на всюду плотное в  $R^+$  подпространство  $R'$ .

**Теорема 2.** Пусть  $R$  — регулярное пространство;  $\hat{R}^+$  — некоторое его регулярное расширение;  $\hat{R}'$  — подпространство  $\hat{R}^+$ , плотное в  $\hat{R}^+$  и гомеоморфное  $R$  при отображении  $\hat{x} = \hat{\varphi}(x)$ ;  $\mathcal{U}^+$  — какой-нибудь открытый базис пространства  $\hat{R}^+$ ;  $\hat{\mathcal{U}}' = \hat{\mathcal{U}}^+ \cap \hat{R}'$ ;  $\hat{\mathcal{U}} = \hat{\varphi}^{-1}(\hat{\mathcal{U}}')$ .

Обозначим далее через  $\mathfrak{R}$  множество всех  $K$ -направлений в  $R$  относительно базиса  $\mathcal{U}$  мощности  $\leq \tau(R, \mathcal{U})$ ; через  $\mathfrak{R}^+$  — подмножество тех  $K$ -направлений из  $\mathfrak{R}$ , образы которых при отображении  $\hat{\varphi}$  сходятся в  $\hat{R}^+$ . Введем в  $\mathfrak{R}^+$  отношение эквивалентности, полагая  $X \sim Y$  ( $X, Y \in \mathfrak{R}^+$ ), если  $\hat{X} = \hat{\varphi}(X)$  и  $\hat{Y} = \hat{\varphi}(Y)$  сходятся в  $\hat{R}^+$  к одной и той же точке. Тогда это отношение будет удовлетворять всем условиям теоремы 1, а порождаемое им, согласно этой теореме, пространство  $R^+$  будет гомеоморфно  $\hat{R}^+$ . При этом гомеоморфизме пространства  $R'$  и  $\hat{R}'$  отображаются друг на друга функцией  $\hat{x} = \hat{\varphi}[\varphi^{-1}(x)]$ .

4. Пусть  $R$  обозначает метрическое пространство;  $\mathcal{U}$  — его открытый базис, порожденный всеми открытыми сферами. Связь между понятиями направления Коши относительно базиса  $\mathcal{U}$  в смысле п. 2 и последовательности Коши в классическом смысле устанавливается следующими предложениями.

Известно, что всякая последовательность Коши в классическом смысле слова является вполне ограниченным множеством. Оказывается, что всякая вполне ограниченная последовательность Коши относительно базиса  $\mathcal{U}$  в смысле п. 2 является последовательностью Коши и в классическом смысле слова. Обратное предложение, вообще говоря, неверно. Однако в случае, когда локальный вес  $\tau(R, \mathcal{U})$  счетен, из всякой последовательности Коши в классическом смысле слова можно выделить подпоследовательность, являющуюся (вполне ограниченной) последовательностью Коши в смысле п. 2.

Вопрос о том, существуют ли метрические пространства, локальный вес которых относительно базиса  $\mathcal{U}$  несчетен, остается открытым.

5. Назовем пространство  $R$  полным относительно его открытого базиса  $\mathcal{U}$ , если всякое  $K$ -направление в  $R$  относительно

этого базиса сходится в  $R$ . Пространство  $R$  назовем а б с о л ю т н о п о л н ы м, если оно полно относительно всякого его открытого базиса.

Оказывается, что всякий бикомпакт является абсолютно полным пространством. Для того чтобы нормальное пространство  $R$  было бикомпактом, достаточно, чтобы оно было полно относительно системы всех открытых множеств этого пространства.

Из этих двух предложений получается следующая характеристика бикомпактов.

*Т е о р е м а 3. Для того чтобы нормальное пространство  $R$  было бикомпактом, необходимо и достаточно выполнение одного из следующих двух условий:*

*I.  $R$  полно относительно системы всех его открытых множеств.*

*II.  $R$  абсолютно полно.*

Поступило  
29 III 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Н. Б у р б а к и, Общая топология. Основные структуры, М., 1958. <sup>2</sup> М. Н. S t o n e, Čas. přest. mat. a fys., 67, 1 (1937). <sup>3</sup> Г. Б и р к г о ф, Теория структур, М., 1952. <sup>4</sup> Ф. Х а у с д о р ф, Теория множеств, М.—Л., 1937. <sup>5</sup> G. N ö b e l i n g, J. f. reine u. angew. Math., 191, 1/2, 125 (1953). <sup>6</sup> Л. В. К а н т о р о в и ч, Г. П. А к и л о в, Функциональный анализ в нормированных пространствах, М., 1959.



Ю. Л. ВАСИЛЬЕВ

О СРАВНЕНИИ СЛОЖНОСТИ ТУПИКОВ Д. Н. Ф.  
И МИНИМАЛЬНЫХ Д. Н. Ф.

(Представлено академиком А. И. Бергом 10 VIII 1960)

1. Заметка относится к теории дизъюнктивных нормальных форм (<sup>1</sup>) (д. н. ф.). В ней изучается соотношение между сложностью произвольной тупиковой д. н. ф. и минимальной д. н. ф., реализующих одну и ту же функцию алгебры логики. Данный вопрос представляет интерес в связи с задачей отыскания минимальных д. н. ф. Поскольку алгоритмы для нахождения минимальных д. н. ф. требуют большого перебора (<sup>2</sup>), на практике часто производят упрощение д. н. ф. при помощи некоторого набора преобразований, причем результат этого упрощения, вообще говоря, зависит от последовательности преобразований. Обычно для каждой последовательности преобразований процесс обрывается на конечном шаге и приводит к неупрощаемой д. н. ф., называемой тупиковой д. н. ф. Минимальные д. н. ф. являются одними из тупиковых. Так как число тупиковых д. н. ф. очень быстро растет с ростом числа переменных реализуемых ими функций, выбор минимальной д. н. ф. из тупиковых требует очень большого перебора.

Возникает вопрос о том, в какой мере оправдано при отыскании минимальной д. н. ф. ограничиваться получением какой-либо тупиковой д. н. ф. Среди нематематиков, использующих аппарат д. н. ф., распространено мнение, что произвольная тупиковая д. н. ф. является минимальной или «почти минимальной». В работе показана ошибочность подобных мнений.

Основные результаты относятся к двум направлениям. Во множестве всех функций от  $n$  переменных построены такие функции, у которых некоторая тупиковая д. н. ф. в  $2^{n-c\sqrt{n}}$  раз «сложнее» минимальной д. н. ф. Вместе с тем показано, что в некотором множестве «почти всех» функций от  $n$  переменных для любой функции из этого множества произвольная тупиковая д. н. ф. не может быть «сложнее» минимальной более чем в  $2n$  раз и построены функции, на которых эта оценка достигается.

2. Введем следующие обозначения и определения.  $x^n$  — набор  $(x_1, \dots, x_n)$ ;  $x^\sigma$  — обозначение  $x$  при  $\sigma = 1$  и  $\bar{x}$  при  $\sigma = 0$ ,  $\Phi(f(x^n))$  — формула  $\Phi$ , реализующая функцию  $f$  от  $n$  переменных. Конъюнкциями будем называть выражения вида  $\bigwedge_i x_i^{\sigma_i}$  и реализуемые ими функции алгебры

логики. Выражения  $x_i^{\sigma_i}$  будем называть множителями (из) конъюнкции  $\bigwedge_i x_i^{\sigma_i}$ . Символом  $X \in \Phi$  обозначаем, что конъюнкция  $X$  входит в д. н. ф.  $\Phi$ .

$r(K)$  — ранг конъюнкции  $K$  (число множителей в  $K$ ),  $\text{Dim}(K) = n - r(K)$ , где  $n$  — число переменных, функцией которых считается конъюнкция  $K$  (т. е.  $\text{Dim}(K)$  — число несущественных переменных в конъюнкции  $K$ ). Будем говорить, что конъюнкции  $K$  и  $Q$  пересекаются, если  $K \cdot Q \neq 0$ .

Будем говорить, что функция  $\varphi$  поглощает функцию  $\psi$ , если  $\varphi \cdot \psi = \psi$ . В этом случае множество наборов, на которых  $\psi = 1$ , является подмножеством множества наборов, на которых  $\varphi = 1$ . Конъюнкцию  $X$ , поглощаемую функцией  $f$ , назовем минимальной относительно  $f$ , если конъюнкция  $X_i$  — результат вычеркивания переменной  $x_i$  в  $X$  — не поглощается функцией  $f$ . Конъюнкцию назовем минимальной, если она минимальна по всем входящим в нее переменным:

Д. н. ф.  $T(f)$  назовем тупиковой, если: а) все конъюнкции  $K$  из  $T(f)$  минимальны относительно  $f$ ; б) каждая конъюнкция входит в  $T(f)$  только один раз и ни одна конъюнкция  $K$  из  $T(f)$  не поглощается дизъюнкцией остальных конъюнкций из  $T(f)$ .

$I(T)$  — число конъюнкций в д. н. ф.  $T$ ;  $Y(f) = \max_{T_1, T_2} [I(T_1)/I(T_2)]$ , где максимум берется по всем парам  $T_1, T_2$  тупиковых д. н. ф. функции  $f$ ;  $Y(\mathfrak{M}) = \max_{f \in \mathfrak{M}} Y(f)$ , где  $\mathfrak{M}$  — данное множество функций  $f$ ;  $Y(n) = \max_{f(x^n)} Y(f(x^n))$ .

3. Пусть заданы функции  $f_1(x^k)$  и  $f_2(y^l)$ . Определим функцию

$$\pi = \pi(x^k, y^l, z, w) = f_1(x^k) \bar{z} \bar{w} \vee \bar{f}_1(x^k) \bar{z} w \vee f_2(y^l) \bar{z} \bar{w} \vee \bar{f}_2(y^l) z w. \quad (1)$$

Определим

$$\pi' = \pi'(x^k, y^l, z, w) = \pi(x^k, y^l, \bar{z}, \bar{w}); \quad \pi' = \bar{\pi}.$$

Оказывается, зная по одной тупиковой д. н. ф. для каждой функции  $f_1(x^k), \bar{f}_1(x^k), f_2(y^l), \bar{f}_2(y^l)$ : соответственно  $T_x, T'_x, T_y, T'_y$ , можно построить две тупиковых д. н. ф. для  $\pi$ .

В соответствии с (1) определим д. н. ф.  $A(\pi)$  функции  $\pi$ :

$$T_x \bar{z} \bar{w} \vee T'_x \bar{z} w \vee T_y \bar{z} w \vee T'_y z w. \quad (2)$$

Д. н. ф.  $A(\pi)$  состоит из конъюнкции вида:  $X \bar{z} \bar{w}, X' \bar{z} \bar{w}, Y \bar{z} \bar{w}, Y' \bar{z} w$ , где  $X, X', Y, Y'$  — конъюнкции из д. н. ф.  $T_x, T'_x, T_y, T'_y$  соответственно.

Определим д. н. ф.  $B(\pi)$  функции  $\pi$ :

$$\bigvee_{\substack{x \in T_x \\ y \in T_y}} X Y \bar{w} \vee \bigvee_{\substack{x \in T_x \\ y \in T'_y}} X Y' z \vee \bigvee_{\substack{x' \in T'_x \\ y \in T_y}} X' Y \bar{z} \vee \bigvee_{\substack{x' \in T'_x \\ y' \in T'_y}} X' Y' w \quad (3)$$

**Лемма 1.** Д. н. ф.  $A(\pi)$  и  $B(\pi)$  являются тупиковыми.

1. Возвращаясь к (1), (2) и (3), назовем функции  $f_1$  и  $f_2$  составляющими функции  $\pi$ , а д. н. ф.  $T_x, T'_x, T_y, T'_y$  составляющими д. н. ф.  $A(\pi)$  и  $B(\pi)$ . Линейную функцию  $L(u^s) = u_1 + \dots + u_s \pmod{2}$  назовем функцией 0-го порядка и обозначим через  $\pi^0$ . Функцию  $\pi$  назовем функцией  $p$ -го порядка и обозначим через  $\pi^p$ , если ее составляющие  $f_1(x^k)$  и  $f_2(y^l)$  являются функциями порядка  $p-1$ , причем  $|k-l| \leq 1$ . Для любого  $p \geq 0$  и  $n \geq n_p = 3 \cdot 2^p - 2$  существуют функции порядка  $p$  от  $n$  переменных. Линейные функции  $L(u^s)$  и  $\bar{L}(u^s)$  имеют лишь по одной д. н. ф. (являющейся одновременно и тупиковой д. н. ф.). Поэтому составляющие д. н. ф.  $A(\pi^1)$  и  $B(\pi^1)$  для функции  $\pi^1$  определяются однозначно. Для д. н. ф.  $A(\pi^p)$  и  $B(\pi^p)$ ,  $p \geq 2$ , возьмем в качестве составляющих соответственно д. н. ф.  $A(\pi_1^{p-1}), A(\bar{\pi}_1^{p-1}), A(\pi_2^{p-1}), A(\bar{\pi}_2^{p-1})$  и  $B(\pi_1^{p-1}), B(\bar{\pi}_1^{p-1}), B(\pi_2^{p-1}), B(\bar{\pi}_2^{p-1})$ , где функции  $\pi_1^{p-1}$  и  $\pi_2^{p-1}$  — составляющие функции  $\pi^p$ . Тупиковость д. н. ф.  $A(\pi^p)$  и  $B(\pi^p)$  следует из леммы 1.

**Теорема 1.**  $Y(n) \geq \frac{2^{n-\gamma_n} \sqrt{n}+2}{n} (1 - O(1/\sqrt{n}))$ , где  $2 \leq \gamma_n = 2^{n-\epsilon(\sqrt{n})} + 2^{\epsilon(\sqrt{n})} \leq 5/2$ ,  $\epsilon(\sqrt{n}) = \log \sqrt{n} - [\log \sqrt{n}]$ .

**Доказательство.** Подсчитаем  $I(A(\pi^p)), I(B(\pi^p)), Y(\pi^p)$  для функции  $\pi^p$  от  $n$  (существенных) переменных. Проверим индукцией



по  $p$ ,  $1 \leq p \leq \lfloor \log(n+2)/3 \rfloor$ , что  $I(B(\pi^p)) = 2^{n-2^p}$ ,  $I(A(\pi^p)) \leq \varphi(p) \cdot 2^{n-2^p+2p-3+2^{-p+1}}$ , где  $\varphi(p) = 2^{-p} \prod_{k=1}^p (2^{-2^{-k}} + 2^{2^{-k}})$ . Пусть  $\pi^{p+1}$  — функ-

ция от  $n' = n_1 + n_2 + 2$  (существенных) переменных, где  $n_1$  и  $n_2$  — число (существенных) переменных в ее составляющих, причем  $0 \leq n_2 - n_1 \leq 1$ .

В силу (3)  $I(B(\pi^{p+1})) = 2^{n'-2^{p+1}}$ . В силу (2)  $I(A(\pi^{p+1})) \leq \alpha(p) \cdot \varphi(p) \times 2^{\frac{n_1+n_2}{2} \cdot 2^{-p} + 2p - 2 + 2^{-p+1}}$ , где  $\alpha(p) = 2$ , если  $n_1 = n_2$ ;  $\alpha(p) = 2^{-2^{-p-1}} + 2^{2^{-p-1}}$ , если  $n_1 = n_2 - 1$ . Так как  $1/2 \alpha(p) \varphi(p) = \varphi(p+1)$ , то  $I(A(\pi^{p+1})) \leq \varphi(p+1) \cdot 2^{n' \cdot 2^{-p-1} + 2(p+1) + 3 - 2^{-p}}$ .

Проверка для  $p = 1$  проводится, исходя из тех же формул (2) и (3).

$$\text{Оценим } \varphi(p): \varphi(p) = \frac{1}{2^p} \prod_{k=1}^p (1 + 2^{1/2^k - 1}) \left/ \prod_{k=1}^p 2^{1/2^k} \right. \leq 2.$$

Окончательно имеем  $I(A(\pi^p)) \leq 2^{n \cdot 2^{-p} + 2(p-1) + 2^{-p+1}}$ ,  $I(B(\pi^p)) = 2^{n-2^p}$ ,  $Y(n) \geq Y(\pi^p) \geq I(B(\pi^p))/I(A(\pi^p)) \geq 2^{n-n \cdot 2^{-p} - 2p - 2(p-1) - 3 \cdot 2^p}$ . При  $p = \lfloor \log \sqrt[n]{n} \rfloor = \log \sqrt[n]{n} - \varepsilon(\sqrt[n]{n})$ ,  $\varepsilon(\sqrt[n]{n}) = \log \lfloor \sqrt[n]{n} \rfloor - \lfloor \log \sqrt[n]{n} \rfloor$  получим доказываемую оценку.

**5. Теорема 2.**  $Y(n) \leq 2^n/n$ .

6. Назовем размерностью функции  $f$  и обозначим через  $\text{Dim } f$  число  $\max(\text{Dim } K)$ , где максимум берется по всем конъюнкциям  $K$ , поглощаемым функцией  $f$ . Обозначим через  $\mathfrak{M}_{D(n)}$  класс функций  $f(x^n)$ , у которых  $\text{Dim } f \leq D(n)$ . Будем говорить, что функция  $f(x^n)$  определяет класс  $\mathfrak{M}_{D(n)}$ , если  $\text{Dim } f = D(n)$ . Если  $D_1(n) < D_2(n)$ , то  $\mathfrak{M}_{D_1(n)} \subset \mathfrak{M}_{D_2(n)}$ . Назовем размерностью д. н. ф.  $\Phi$  и обозначим через  $\text{Dim } \Phi$  число  $\max(\text{Dim } K)$ .

**Лемма 2.**  $Y(\mathfrak{M}_{D(n)}) \leq 2^{D(n)}$ .

**Лемма 3.** Пусть  $\pi^1 = \pi^1(x^s, y^s, z, w)$ .  $\text{Dim } \pi^1 = \text{Dim } A(\pi^1) = s$ ,  $Y(\pi^1) = 2^{\text{Dim } \pi^1 - 1}$ .

Для доказательства леммы достаточно установить, что минимальными конъюнкциями относительно  $\pi^1$  являются только конъюнкции из форм  $A(\pi^1)$  и  $B(\pi^1)$ ,

$$\pi^1 = L(x^s) \bar{z} \bar{w} \vee \bar{L}(x^s) \bar{z} \bar{w} \vee L(y^s) \bar{z} \bar{w} \vee \bar{L}(y^s) z w.$$

**Теорема 3.** Для любой целочисленной растущей функции  $\nu(n)$   $Y(\mathfrak{M}_{D(n)}) \sim 2^{D(n)}$  при  $D(n) = n/2 - \nu(n)$ .

Чтобы доказать теорему, надо в каждом классе  $\mathfrak{M}_{D(n)}$ ,  $D(n) = n/2 - \nu(n)$ , указать такую определяющую (см. определение) его функцию  $\psi_n(u^n)$ , что  $Y(\psi_n) \cdot 2^{-\text{Dim } \psi_n} \rightarrow 1$  при  $n \rightarrow \infty$ . Функции  $\pi^p(u^n)$  в определяемых ими классах  $\mathfrak{M}_{D(n)}$ ,  $D(n) = \text{Dim } \pi^p$ , не дают решения этой задачи, так как можно показать, что при  $p \geq 0$   $Y(\pi^p) \cdot 2^{-\text{Dim } \pi^p} \leq 2^{-2^p + 1}$ . Но, оказывается, располагая функцией  $\pi^1(v^k)$ ,  $k = 2s + 2$ , можно построить функцию  $\psi_n(u^n)$ ,  $n \geq k + 2$ , у которой  $Y(\psi_n) \geq \frac{n-k}{n-k+4} \cdot 2Y(\pi^1(v^k))$ , а  $\text{Dim } \psi_n = \text{Dim } \pi^1$ , так что

$$Y(\psi_n) \cdot 2^{-\text{Dim } \psi_n} \geq \frac{n-k}{n-k+4} \quad (4)$$

(тогда как  $Y(\pi^1) \cdot 2^{-\text{Dim } \pi^1} = 1/2$ ).

Опираясь на существование функций  $\psi_n$ , нетрудно показать справедливость теоремы. В самом деле, примем  $k = n - 2\nu + 2$ . Тогда функция  $\psi_n$  будет определяющей для класса  $\mathfrak{M}_{D(n)}$  при  $D(n) = n/2 - \nu$ , так как

$\text{Dim } \psi_n = \text{Dim } \pi^1 = k/2 - 1 = n/2 - \mu = D(n)$ . В силу (6) при этом значении параметра будем иметь  $Y(\psi_n) \cdot 2^{-\text{Dim } \psi_n} \geq \frac{\mu(n)-1}{\mu(n)+1}$ . Поскольку  $\mu(n) \rightarrow \infty$  при  $n \rightarrow \infty$ ,  $\lim Y(\psi_n) \cdot 2^{-\text{Dim } \psi_n} \geq 1$ . Этот факт вместе с леммой 2 доказывает теорему.

Построение функции  $\psi_n(u^n)$ . Переменные  $u^n$  разобьем на 4 группы:  $x^s, y^s, z^p, w^p$ , где  $n = 2s + 2p$ ,  $2s + 2 = k$ . Для каждого  $\sigma = (\sigma_1, \dots, \sigma_p)$  и  $i = 1, \dots, p$  построим конъюнкцию  $R_{i,\sigma} = \bigwedge_{j=1}^p z_j^{\sigma_j} w_j^{\sigma_j}$ .

Определим функцию

$$\psi_n(x^s, y^s, z^p, w^p) = \bigvee_{i,\sigma} R_{i,\sigma} \pi_{i,\sigma}^1(x^s, y^s, z_i, w_i),$$

где  $\pi_{i,\sigma}^1 = \pi^1(x^s, y^s, z_i^{\lambda_{i,\sigma}}, w_i^{\lambda_{i,\sigma}})$ ,  $\lambda_{i,\sigma} = \sigma_1 + \dots + \sigma_p + \sigma_i \pmod{2}$ .

**Следствие.** Пусть  $D(n) = \lfloor \log n \rfloor + 1$ . Тогда, по теореме 3,  $Y(\mathfrak{M}_{D(n)}) \sim n \cdot 2^{1-\varepsilon(n)}$ , где  $\varepsilon(n) = \log n - \lfloor \log n \rfloor$ .

Прямым подсчетом нетрудно проверить, что в класс  $\mathfrak{M}_{D(n)}$ ,  $D(n) = \lfloor \log n \rfloor + 1$ , входят «почти все» функции от переменных \*.

7. Пусть  $J(T)$  — число букв в тупиковой д. н. ф.  $T$ ;  $Z(f) = \max_{T_1, T_2} [J(T_1)/J(T_2)]$ , где максимум берется по всем парам  $T_1, T_2$  тупиковых д. н. ф. функции  $f$ ;  $Z(\mathfrak{M}) = \max_{f \in \mathfrak{M}} Z(f)$ , где  $\mathfrak{M}$  — данное множество функций  $f$ ;  $Z(n) = \max_{f(x^n)} Z(f(x^n))$ .

Пусть  $T_1$  и  $T_2$  — тупиковые д. н. ф. функции  $f$ .  $\frac{J(T_1)}{J(T_2)} \cdot a(T_1, T_2) \leq \frac{J(T_1)}{J(T_2)} \leq \frac{J(T_1)}{J(T_2)} \cdot b(T_1, T_2)$ , где  $a(T_1, T_2) = \min [r(K)/r(Q)]$ ,  $b(T_1, T_2) = \max [r(K)/r(Q)]$  по всем  $K \in T_1$ ,  $Q \in T_2$ ;  $K$  и  $Q$  — конъюнкции из  $T_1$  и  $T_2$  соответственно.

Применяя это соотношение, можно из теорем 1, 2, 3 получить теоремы 1', 2', 3', являющиеся аналогами первых. Для этого в каждом случае надо оценить множители  $a$  и  $b$ .

**Теорема 1'.**  $Z(n) \geq \frac{2^{n-\gamma_n \sqrt{n}}}{\sqrt{n}} (1 - o(1))$ .

**Теорема 2'.**  $Z(n) \leq 2^n$ .

**Теорема 3'.** Для любой целочисленной растущей функции  $\mu(n)$   $Z(\mathfrak{M}_{D(n)}) \sim c(n) \cdot 2^{D(n)}$ , где  $c(n) = n/[n - D(n)]$ ,  $D(n) = n/2 - \mu(n)$ .

**Следствие.**  $Z(\mathfrak{M}_{\lfloor \log n \rfloor + 1}) \sim n \cdot 2^{1-\varepsilon(n)}$ ,  $\varepsilon(n) = \log n - \lfloor \log n \rfloor$ , т. е. в силу следствия теоремы 3  $Z(\mathfrak{M}_{\lfloor \log n \rfloor + 1}) \sim Y(\mathfrak{M}_{\lfloor \log n \rfloor + 1})$ .

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
5 VIII 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> С. В. Яблонский, Тр. Матем. инст. им. В. А. Стеклова АН СССР, **51**, 5 (1958).  
<sup>2</sup> Ю. И. Журавлев, ДАН, **132**, № 3, 504 (1960).

\* Этот факт автору устно сообщил Ю. И. Журавлев.



А. Д. ВЕНТЦЕЛЬ

# НЕОТРИЦАТЕЛЬНЫЕ АДДИТИВНЫЕ ФУНКЦИОНАЛЫ ОТ МАРКОВСКИХ ПРОЦЕССОВ

(Представлено академиком А. Н. Колмогоровым 18 XI 1960)

Постановка задач, рассматриваемых в этой заметке, содержится в обзорном докладе <sup>(1)</sup>. По поводу терминологии и обозначений см. <sup>(1,2)</sup>.

Пусть дан однородный марковский процесс  $X = (x_t, \xi, \mathcal{M}_t, P_x, \theta_t)$ . Под неотрицательным аддитивным однородным функционалом от  $X$  мы понимаем функцию  $\varphi_t^s(\omega)$  от элементарного события  $\omega$  и  $0 \leq s \leq t \leq \infty$ , удовлетворяющую следующим условиям:

А.  $\varphi_t^s$  измерима по  $\omega$  относительно  $\sigma$ -алгебры, порожденной событиями  $\{x_u \in \Gamma\}$ ,  $0 \leq u \leq t$ .

Существует множество  $N$ , имеющее  $P_x$ -меру 0 такое, что при  $\omega \in N$  выполнены условия Б, В, Г, Д:

Б.  $\varphi_t^s + \varphi_t^u = \varphi_t^{s+u}$ .

В.  $\varphi_{t+h}^s = \theta_h \varphi_t^s$  (при этом, если процесс обрывается к моменту  $h$ , полагаем  $\theta_h \varphi_t^s = 0$ ; таким образом, если момент обрыва  $\xi \leq \infty$ ,  $\varphi_t^s = 0$  при  $\xi \leq s \leq t \leq \infty$ ).

Г.  $0 \leq \varphi_t^s \leq \infty$ .

Д.  $\varphi_t^s$  непрерывна справа по  $t$ .

Мы будем говорить коротко «функционал», опуская «неотрицательный» и т. п.

Если  $\varphi_t^s$  — функционал, непрерывный справа также по  $s$  (это выполнено автоматически, если только  $\varphi_0^0 < \infty$ ), то

$$f(x) = M_x \varphi_\infty^0 \quad (1)$$

эксцессивная функция, т. е.  $f(x) \geq 0$ ,  $T_t f(x) = M_x f(x_t) \leq f(x)$ ,  $T_t f(x) \rightarrow f(x)$  ( $t \rightarrow 0$ ) (см. <sup>(3,1)</sup>). Такое представление эксцессивной функции  $f(x)$  будем называть представлением в виде обобщенного потенциала.

В. А. Волконский <sup>(4)</sup> доказал, что эксцессивная функция  $f(x)$  представима в виде обобщенного потенциала, если она: а) ограничена; б) чисто эксцессивна:  $T_t f(x) \rightarrow 0$  ( $t \rightarrow \infty$ ); в)  $T_t f(x) \rightarrow f(x)$  равномерно по  $x$  при  $t \rightarrow 0$ . При этом соответствующий функционал  $\varphi_t^s$  задается формулой

$$\varphi_t^s = \lim_{h \rightarrow 0} \int_s^t \frac{f(x_u) - T_h f(x_u)}{h} du \quad (2)$$

в смысле сходимости по вероятности. (Если процесс обрывается к моменту  $u$ , вместо подынтегральной функции берется 0.)

Мы будем рассматривать лишь так называемые стандартные марковские процессы (определение см., например, <sup>(4)</sup>). Диффузионные процессы и большинство других рассматриваемых классов процессов являются стандартными.

**Теорема 1.** Пусть процесс  $X$  таков, что любая ограниченная чисто эксцессивная функция представима в виде обобщенного потенциала, причем соответствующий функционал задается формулой (2). Тогда для того, чтобы конечная эксцессивная функция  $f$  была представима в виде обобщенного потенциала, необходимо и достаточно

$$M_x f(x_{\tau\{f>n\}}) \rightarrow 0 \quad (n \rightarrow \infty) \quad (3)$$

для всех  $x$ . Здесь  $\tau\{f > n\}$  — момент первого достижения множества  $\{x : f(x) > n\}$ ; функция под знаком математического ожидания полагается равной нулю, если процесс не достигает этого множества.

Доказательство необходимости очень просто; при нем используется только то, что  $\theta_t \varphi_\infty^0 \leq \varphi_\infty^0$ . При доказательстве достаточности функционал  $\varphi_t^s$  сначала строится для чисто эксцессивной функции  $f$  в виде предела функционалов, соответствующих ограниченным чисто эксцессивным функциям  $f_n = \min(f, n)$ . При этом из формулы (2) выводится, что эти функционалы не возрастают при возрастании  $n$ , начиная с того  $n$ , при котором процесс не достигает множества  $\{f > n\}$ . Отсюда вытекает существование предела равномерно по  $s$  и  $t$ . Условие (3) используется для того, чтобы доказать, что  $M_x \varphi_\infty^0 = f(x)$ .

Для каких марковских процессов выполнено условие теоремы 1? Для одномерных диффузионных процессов на интервале с недостижимыми концами оно легко выводится из результатов Волконского, так как в этом случае эксцессивные функции — это выпуклые функции; они непрерывны по  $x$  и, следовательно, автоматически удовлетворяют условию в). Но для многомерных диффузионных процессов уже существуют разрывные эксцессивные функции.

Теоремы 2 и 3 мы будем формулировать для простоты для случая трехмерного винеровского процесса (броуновского движения). В этом случае эксцессивные функции — неотрицательные супергармонические функции, и из теоремы Рисса (см., например, (5)) легко вывести, что любая чисто эксцессивная функция представима в виде

$$f(x) = \int \frac{1}{|x-y|} \mu(dy), \quad (4)$$

где  $|x-y|$  — расстояние между точками  $x, y$ ;  $\mu$  — мера в трехмерном пространстве.

**Теорема 2.** Для того чтобы эксцессивная функция  $f(x) \neq \infty$ , задаваемая формулой (4), была представима в виде обобщенного потенциала, необходимо и достаточно, чтобы мера  $\mu$  равнялась нулю для любого множества емкости нуль. Достаточно также, чтобы только  $\mu\{f = \infty\} = 0$ .

Доказательство необходимости основано на том, что для фиксированной точки  $x$  и любой неотрицательной ограниченной борелевской функции  $g(y)$ , равной 0 вне некоторого фиксированного шара,

отношение  $\int g(y) \mu(dy)$  и  $M_x \int_1^2 g(x_u) \varphi(du)$  заключено между двумя поло-

жительными константами. Здесь  $\varphi(du)$  — дифференциал меры на  $(0, \infty]$ , задаваемой соотношением  $\varphi(s, t] = \varphi_t^s(\omega)$ . Таким образом, если множество имеет емкость 0, т. е. с вероятностью 1 недостижимо, то его  $\mu$ -мера равна 0.

Доказательство достаточности проводится сначала для случая, когда мера  $\mu$  сосредоточена вся в некотором шаре, а функция  $f$  ограничена. Для гладких функций  $f$  соответствующий функционал равен

$-\frac{1}{2} \int_s^t \Delta f(x_u) du$ . Напишем известную формулу замены переменных в сто-



хастическом интервале (см. (6))

$$f(x_s) - f(x_t) + \int_s^t \operatorname{grad} f(x_u) dx_u = -\frac{1}{2} \int_s^t \Delta f(x_u) du. \tag{5}$$

Для эксцессивных функций, не являющихся гладкими, можно воспользоваться этой формулой для придания смысла интегралу в ее правой части. При этом неотрицательность получаемого функционала приходится доказывать отдельно.

Автору стало известно, что Мейер (Р. А. Meyer) во Франции также исследовал вопросы представимости эксцессивных функций в виде обобщенных потенциалов \*. В его работах, с которыми автор имел возможность ознакомиться, совершенно другим методом и в более общем случае, доказывается достаточность условия  $\{f = \infty\} = 0$  в теореме 2. Кроме того, он приводит без доказательства теорему, утверждающую, что условие, аналогичное условию (3), является необходимым и достаточным для представимости чисто эксцессивной функции в виде обобщенного потенциала (т. е. представимость ограниченной чисто эксцессивной функции в виде обобщенного потенциала доказывается, а не предполагается).

Интересен вопрос о том, какие характеристики однозначно (с вероятностью 1) задают аддитивный функционал. В. А. Волконский доказал, что если  $\varphi_t^s$  непрерывен,  $\dot{f}(x) = M_x \varphi_\infty^0 < C < \infty$ , то функционал однозначно задается заданием  $\dot{f}(x)$ . Он доказал также, что любой конечный функционал от винеровского процесса с вероятностью 1 непрерывен (см. (4)). Основываясь на этих результатах, можно доказать следующую теорему.

**Т е о р е м а 3.** *Имеет место взаимно-однозначное соответствие между конечными функционалами от трехмерного винеровского процесса такими, что  $\varphi_\infty^s = \lim_{t \rightarrow \infty} \varphi_t^s$  (мы не различаем функционалы, равные друг другу с вероятностью 1), и мерами  $\mu$  в трехмерном пространстве такими, что существует возрастающая последовательность замкнутых множеств  $F_n$ , образующих в сумме все пространство, и таких, что  $\int_{F_n} \frac{1}{|x-y|} \mu(dy) < C_n < \infty$ , и с вероятностью 1 существует  $n$  такое, что  $x_t \in F_n$  ( $0 \leq t < \infty$ ). Связь между функционалом и мерой следующая: для любой неотрицательной борелевской функции  $g(y)$*

$$M_x \int_0^\infty g(x_u) \varphi(du) = \int \frac{g(y)}{|x-y|} \mu(dy).$$

Функционалы  $\varphi_t^s$ , конечные с вероятностью 1 при  $s, t \in [0, \infty), (0, \infty], (0, \infty)$ , также находятся во взаимно-однозначном соответствии с соответствующими классами мер.

То, что одному функционалу соответствует не более одной меры, вытекает из единственности представления (4) для конечной эксцессивной функции. Единственность функционала выводится из его непрерывности и единственности непрерывного функционала с данным ограниченным математическим ожиданием. Если дана мера  $\mu$ , удовлетворяющая условиям теоремы, соответствующий функционал строится как предел функционалов, соответствующих эксцессивным функциям  $\int_{F_n} \frac{1}{|x-y|} \mu(dy)$  (эти функционалы все совпадают, начиная с того  $n$ , для которого  $x_t \in F_n$  при  $0 \leq t < \infty$ ). Основной пункт доказательства состоит в построении по данному функционалу (вообще говоря, с бесконечным математическим ожиданием) множеств  $F_n$

\* Не опубликовано.

таких, что  $M_x \int_0^\infty \chi_{F_n}(x_u) \varphi(du) < \infty$ . Здесь  $\chi_{F_n}$  — характеристическая функция множества  $F_n$ . Для этого рассматривается функция  $\Phi_\lambda(x) = M_x e^{-\lambda \varphi_\infty^0}$ , для которой выводится формула

$$1 - \Phi_\lambda(x) = M_x \int_0^\infty \Phi_\lambda(x_u) \varphi(du). \quad (6)$$

Теперь достаточно положить  $F_n = \{x : \Phi_{\lambda_n}(x) > 1/2\}$ ,  $C_n = 2/\lambda_n$ ,  $\lambda_n \rightarrow 0$ .

Теоремы 1, 2 и 3 можно обобщить на функционалы, удовлетворяющие вместо условия А более слабому условию измеримости, а вместо условия В — условию:

В'.  $\varphi_i \pm_h^s = \theta_h \varphi_i^s$  почти наверное (множество, где соотношение не выполнено, может зависеть от  $h, s$  и  $t$ ) (почти однородные функционалы).

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
14 X 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Е. Б. Дынкин, УМН, 15, № 2, 3 (1960). <sup>2</sup> Е. Б. Дынкин, Основания теории марковских процессов, 1959. <sup>3</sup> G. A. Hunt, Illinois J. Math., 1, 44 (1957). <sup>4</sup> В. А. Волковский, Тр. Моск. матем. общ., 9, 143 (1960). <sup>5</sup> T. Radó, Subharmonic Functions, Berlin, 1937. <sup>6</sup> K. Itô, Nagoya Math. J., 3 (1951).



В. М. ВОЛОСОВ  
О МЕТОДЕ УСРЕДНЕНИЯ

(Представлено академиком И. Г. Петровским 14 X 1960)

§ 1. Постановка задачи. Рассматривается система

$$\dot{x} = \varepsilon X(x, y, t, \varepsilon), \quad \dot{y} = Y(x, y, t, \varepsilon); \quad (1)$$

$x$ ,  $X$  и  $y$ ,  $Y$  — соответственно  $n$ - и  $m$ -мерные векторы;  $\varepsilon > 0$  — малый параметр. При  $\varepsilon = 0$  (1) переходит в вырожденную систему

$$y = Y(x, y, t, 0) \equiv Y_0(x, y, t), \quad x = \text{const}. \quad (2)$$

Общее решение (2) считается известным:

$$y = \varphi(x, y_0, t_0, t) \quad \left( \varphi(x, y_0, t_0, t_0) \equiv y_0, \quad \text{ранг} \left\| \frac{\partial \varphi}{\partial y_0}, \frac{\partial \varphi}{\partial t_0} \right\| = m \right). \quad (3)$$

Пусть вдоль всякого решения (2) правые части (1) и другие встречающиеся функции имеют средние значения, не зависящие от  $y_0$ ,  $t_0$  (в § 4 показано, что предположение о независимости от  $y_0$ ,  $t_0$  не ограничивает общности). Составим усредненную систему

$$\dot{\bar{x}} = \varepsilon \bar{X}_1(\bar{x}) \equiv \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{t_0}^{t_0+T} X[\bar{x}, \varphi(\bar{x}, y_0, t_0, t), t, 0] dt. \quad (4)$$

Задача. Сравнить решения (1) и (4) на большом интервале  $t \sim 1/\varepsilon$ , построить усредненные системы высших порядков

$$\begin{aligned} \dot{\bar{x}} &= \varepsilon \bar{X}_1(\bar{x}) + \varepsilon^2 \bar{A}_2(\bar{x}) + \varepsilon^3 \dots, \\ \dot{\bar{y}} &= Y_0(\bar{x}, \bar{y}, t) + \varepsilon B_1(\bar{x}) + \varepsilon^2 B_2(\bar{x}) + \varepsilon^3 \dots, \end{aligned} \quad (5)$$

аппроксимирующие решения (1) с большей точностью в зависимости от числа удержанных членов.

§ 2. Формальные разложения. Запишем (1) в виде

$$\begin{aligned} \dot{x} &= \varepsilon X_1(x, y, t) + \varepsilon^2 X_2(x, y, t) + \varepsilon^3 \dots, \\ \dot{y} &= Y_0(x, y, t) + \varepsilon Y_1(x, y, t) + \varepsilon^2 Y_2(x, y, t) + \varepsilon^3 \dots \end{aligned} \quad (6)$$

Ищем для (6) преобразование

$$\begin{aligned} x &= \bar{x} + \varepsilon u_1(\bar{x}, \bar{y}, t) + \varepsilon^2 u_2(\bar{x}, \bar{y}, t) + \varepsilon^3 \dots, \\ y &= \bar{y} + \varepsilon v_1(\bar{x}, \bar{y}, t) + \varepsilon^2 v_2(\bar{x}, \bar{y}, t) + \varepsilon^3 \dots, \end{aligned} \quad (7)$$

приводящее к (5). Дифференцируя (7), в силу (5), приравнивая в (6) коэффициенты при степенях  $\varepsilon$ , получаем бесконечную систему равенств для членов (5), (7). Выбор их не однозначен, функции  $A_2, A_3, \dots, B_1, B_2, \dots$  могут быть выбраны, вообще говоря, произвольно.

Для  $u_1, v_1, u_2, v_2, \dots$  получаются уравнения типа

$$\frac{\partial u_1}{\partial t} + \left(Y_0 \frac{\partial}{\partial y}\right) u_1 = X_1 - \bar{X}_1 \equiv S, \quad (8)$$

$$\frac{\partial v_1}{\partial t} + \left(Y_0 \frac{\partial}{\partial y}\right) v_1 - \left(v_1 \frac{\partial}{\partial y}\right) Y_0 = R \quad (9)$$

( $R$  — некоторая известная функция,  $\partial/\partial x = \{\partial/\partial x_1, \dots, \partial/\partial x_n\}$ ,  $\partial/\partial y = \{\partial/\partial y_1, \dots, \partial/\partial y_m\}$ ), которые легко последовательно решаются, так как известны решения характеристических систем: для (8)  $y = \varphi(x, y_0, t_0, t)$ ,

$$u = u_0 + \int_{t_0}^t S dt, \text{ для (9) } y = \varphi, v = z(v_0, x_0, y_0, t_0, t), \text{ где } z — \text{общее}$$

решение линейной системы  $\dot{z} = (z \partial/\partial y) Y_0 + R$ , выражающееся через фундаментальные решения однородной системы  $\dot{z} = (z \partial/\partial y) Y_0$ , которыми служат элементы матрицы  $\|\partial\varphi/\partial y_0, \partial\varphi/\partial t_0\|$ . Итак, формальные разложения (5), (7) находятся с любой точностью.

§ 3. О б о с н о в а н и е м е т о д а. Область задания (1)  $0 \leq \varepsilon \leq \varepsilon_0$ ;  $x, y, t \in G$ ;  $G$  — открытая область пространства  $x, y, t$ . Сравниваются решения  $x = x(x_0, y_0, t_0, t, \varepsilon)$ ,  $y = y(x_0, y_0, t_0, t, \varepsilon)$  системы (1) и  $\bar{x} = \bar{x}(x_0, t_0, t, \varepsilon)$  системы (4) с общей фиксированной начальной точкой  $x_0, y_0, t_0 \in G$ .

Пусть:

1)  $X, Y$  непрерывны по  $\varepsilon$  равномерно относительно  $x, y, t, \varepsilon$ .  
2)  $X_1 \equiv X|_{\varepsilon=0}$ ,  $Y_0 \equiv Y|_{\varepsilon=0}$  непрерывны, удовлетворяют по  $x$  условию Липшица;  $X_1$  — непрерывно дифференцируема по  $y$ ;  $|\partial X/\partial y| \leq \text{const} < \infty$ .

3) Через каждую точку  $G$  проходит единственная интегральная кривая (3) системы (2), лежащая в  $G$  при  $t_0 \leq t < \infty$ , продолжимая для  $t \leq t_0$  до границы  $G$  или до  $t > -\infty$ .

4) Функция (3) непрерывна, непрерывно дифференцируема по  $y_0, t_0$ ;  
 $|\partial\varphi/\partial y_0|, |\partial\varphi/\partial t_0| \leq \text{const} < \infty$ ;  $\sum_{i=1}^{m+1} D_i^2 \geq \sigma > 0$ ;  $D_i$  — миноры  $m$ -го порядка матрицы  $\|\partial\varphi/\partial y_0, \partial\varphi/\partial t_0\|$ .

5) В  $G$  лежит многообразие  $M$ , заданное параметрически:  $x = a(\lambda)$ ,  $y = b(\lambda)$ ,  $t = c(\lambda)$  ( $\lambda = \{\lambda_1, \dots, \lambda_{n+m}\} \in \Lambda$ ,  $\Lambda$  — открытая область).  $a(\lambda)$ ,  $b(\lambda)$ ,  $c(\lambda)$  непрерывны, непрерывно дифференцируемы;  $|\partial a/\partial \lambda|, |\partial b/\partial \lambda|$ ,  
 $n+m+1$

$|\partial c/\partial \lambda| \leq \text{const} < \infty$ ,  $\sum_{i=1}^{n+m+1} A_i^2 \geq \sigma > 0$ ;  $A_i$  — миноры  $(n+m)$ -го порядка матрицы  $\|\partial a/\partial \lambda, \partial b/\partial \lambda, \partial c/\partial \lambda\|$ .

6) Абсолютные величины углов пересечения кривых (3) с  $M$  ограничены снизу положительным числом.

7) В  $G$  всякая кривая (3) пересекает  $M$ . Если точка пересечения не единственна, то проекции кривой (3) и  $M$  в пространстве  $x, y$  пересекаются не более одного раза, в окрестности кривой  $\partial X_1/\partial t \equiv \partial Y_0/\partial t \equiv 0$ ,  $|Y_0| \neq 0$ .

8) Равномерно относительно  $x_0, y_0, t_0 \in G$  существует предел (4).  $\bar{X}_1$  ограничена, удовлетворяет условию Липшица,  $|X_1 - \bar{X}_1| \leq \text{const} < \infty$ ; производные от  $\int_{t_0}^{t_0+T} X_1(x, \varphi, t) dt$  по  $y_0, t_0$  ( $0 \leq T < \infty$ ) равномерно ограничены.

9) Для  $0 < \varepsilon \leq \varepsilon_0$  существуют открытые ограниченные подобласти  $G_0(\varepsilon) \subseteq G$ , содержащие  $x_0, y_0, t_0$  вместе с некоторой  $\rho$ -окрестностью ( $\rho = \text{const} > 0$ ). Время перехода кривой (3) от любой точки  $G_0$  до ближайшей по времени точки пересечения с  $M$  не превосходит по абсолютной величине  $K/\varepsilon$  ( $K = \text{const} > 0$ ).



10) Для  $0 < \varepsilon \leq \varepsilon_0$  существуют открытые подобласти  $G_1(\varepsilon) \subset G_0$ , содержащие  $x_0, y_0, t_0$ ; расстояния от точек  $G_1$  до границы  $G_0$  ограничены снизу положительным числом. Введем интервал  $[t_0, t_1(\varepsilon)] : t_1 > t_0, t_1 - t_0 \leq K/\varepsilon$ ; при  $t_0 \leq t \leq t_1$  решения  $x(x_0, y_0, t_0, t, \varepsilon)$  и  $y(x_0, y_0, t_0, t, \varepsilon)$  не выходят из  $G_1$ .

**Т е о р е м а.** Для любых  $K > 0, \delta > 0$  существует такое  $\varepsilon_1 > 0$  ( $\varepsilon_1 \leq \varepsilon_0$ ), что при  $0 < \varepsilon \leq \varepsilon_1, t \in [t_0, t_1(\varepsilon)]$   $\bar{x}$  не выходит из  $G$  и  $|x - \bar{x}| \leq \delta$ .

**З а м е ч а н и е 1.** Если предположить, что в  $G$  в целом существует решение (8), непрерывное по  $x$ , имеющее непрерывные ограниченные производные по  $y, t$ , то от условий 4), 5), 6), 7), 8) можно отказаться, предположив лишь существование равномерного предела (4), ограниченность и условие Липшица для  $\bar{X}_1$ .

**З а м е ч а н и е 2.** Если потребовать, чтобы решение (8) было ограничено в  $G$  вместе с  $du/dx$ , то можно утверждать, что  $|x - \bar{x}| = O(\varepsilon)$  при  $t \sim 1/\varepsilon$ .

Теоремы о высших приближениях метода §§ 1 и 2 формулируются и доказываются аналогично. Доказан также аналог теоремы из <sup>(1)</sup> о том, что при некоторых условиях в окрестности точки покоя системы (4) существует решение (1), притягивающее или отталкивающее близкие решения при  $t \rightarrow \pm \infty$ . Эти теоремы здесь не приводятся из-за громоздкости формулировок.

§ 4. Более общие системы. Пусть система типа (1), (6) удовлетворяет условиям §§ 1—3, средние значения встречающихся функций существуют, но могут зависеть от  $y_0, t_0$ . Опишем это так: общее решение (2) имеет вид  $y = \Phi(c, t)$  ( $c = \{c_1 \dots c_m\}$  — произвольные постоянные), средние значения зависят от  $c_1, \dots, c_k$  и не зависят от  $c_{k+1}, \dots, c_m$  ( $k \leq m$ ), постоянным  $c_1, \dots, c_k$  соответствуют интегралы

$$c = \Phi(x, y, t) \quad (c = \{c_1, \dots, c_k\}, \Phi = \{\Phi_1, \dots, \Phi_k\}), \quad (10)$$

на интегральных поверхностях (10) решения (2) допускают параметрическое представление

$$y = \psi(c_1, \dots, c_k, z, x, t) \quad (11)$$

( $z = \{z_1, \dots, z_{m-k}\}$  — совокупность параметров). (2) и (11) порождают на поверхностях (10) систему  $\dot{z} = Z(z, c, t, x) \equiv (Y_0 \partial/\partial y + \partial/\partial t) \theta$ , где  $\theta = \theta(x, y, t)$ ,  $\psi[\Phi(x, y, t), \theta(x, y, t), x, t] \equiv y$ , с общим решением  $z = z(z_0, t_0, c, x, t)$ . Введем в (1), (6) новые переменные  $x = x, c = \Phi(x, y, t), z = \theta(x, y, t)$ ; получим систему

$$\begin{aligned} \dot{x} &= \varepsilon X \equiv \varepsilon P(x, c, z, t, \varepsilon), \\ \dot{c} &= \varepsilon \left( X \frac{\partial}{\partial x} \right) \Phi \equiv \varepsilon Q(x, c, z, t, \varepsilon), \\ \dot{z} &= Z + \varepsilon \left( X \frac{\partial}{\partial x} \right) \theta \equiv L(x, c, z, t, \varepsilon). \end{aligned} \quad (1)$$

(12) принадлежит к типу (1), средние значения не зависят от  $z_0, t_0$ , поэтому применима теория §§ 1—3. В этом смысле в § 1 говорилось, что положение о независимости средних значений от  $y_0, t_0$  не ограничивает общности.

§ 5. Возмущенные системы с медленно изменяющимися параметрами. Можно рассматривать (2) как невозмущенную систему, а (6) — как систему, возмущенную функциями  $\varepsilon Y_1 + \varepsilon^2 Y_2 + \dots$ , содержащую медленно изменяющиеся параметры  $x$ . Ищется представление решений (6) через решения (2). При выполнении условий § 4, усредняя (12) методом §§ 1—3, вычисляя приближения для  $x, c, z$ , находим представление решений (6) в виде  $y = \psi(c, z, x, t)$  с любой степенью точности. Для систем частного вида эта задача в первом приближении рассма-

тривалась в  $(3^5)$ , в  $(5)$  подобная задача изучалась для случая, когда поверхности (10) ограниченные замкнутые, а система (2) имеет интегральный инвариант. В  $(6)$  предложен асимптотический метод, связанный со схемой усреднения, отличной от §§ 1—3, имеющий другую область применения.

§ 6. Канонические системы. Пусть невозмущенной системе

$$\ddot{q} = \frac{\partial}{\partial p} H_0(p, q, x), \quad \dot{p} = -\frac{\partial}{\partial q} H_0(p, q, x), \quad x = \text{const}, \quad (13)$$

соответствует возмущенная:

$$\begin{aligned} \ddot{q} &= \frac{\partial}{\partial p} H - \varepsilon f^{(p)}(p, q, x, t, \varepsilon), & \dot{p} &= -\frac{\partial}{\partial q} H + \varepsilon f^{(q)}(p, q, x, t, \varepsilon), \\ \dot{x} &= \varepsilon X(p, q, x, t, \varepsilon). \end{aligned} \quad (14)$$

Для (13) существует интеграл энергии  $E = H(p, q, x)$ . Если (13), (14) удовлетворяют условиям § 5, то для  $E$  находим:

$$\dot{E} = \varepsilon \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{t_0}^{t_0+T} \left( (f^{(p)}(p, q, x, t, 0) \dot{p} + f^{(q)}(p, q, x, t, 0) \dot{q} + \frac{\partial H}{\partial x} X \right) dt. \quad (15)$$

Согласно (15) скорость изменения  $E$  равна средней мощности сил  $\varepsilon f^{(p)}$ ,  $\varepsilon f^{(q)}$ ,  $\varepsilon X$ . Для систем частного вида (15) выводилось в  $(3^4)$ .

§ 7. Ч а с т н ы е с л у ч а и. Частными случаями (1) являются системы в стандартной форме и системы с быстро вращающейся фазой, изученные в  $(1^2)$ .

Р е з ю м е. Разработан и обоснован метод усреднения для систем общего вида (1), являющийся обобщением методов  $(1^2)$ .

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
13 X 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Н. Н. Боголюбов, О некоторых статистических методах в математической физике, Изд. АН УССР, 1945. <sup>2</sup> Н. Н. Боголюбов, Д. Н. Зубарев, Укр. матем. журн., 7 (1955). <sup>3</sup> В. М. Волосов, ДАН, 121, № 6 (1958); 123, № 4 (1958); 133, № 2 (1960). <sup>4</sup> Г. С. Макаева, ДАН, 121, № 6 (1958). <sup>5</sup> Д. В. Аносов, Изв. АН СССР, сер. матем., 24, № 5 (1960). <sup>6</sup> А. М. Молчанов, ДАН, 136, № 6 (1961).



Н. В. ЕФИМОВ и Э. Г. ПОЗНЯК

# НЕКОТОРЫЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ОСНОВНЫХ УРАВНЕНИЙ ТЕОРИИ ПОВЕРХНОСТЕЙ

(Представлено академиком И. Г. Петровским 10 X 1960)

п. 1°. На поверхности постоянной отрицательной кривизны угол  $\omega$  между асимптотическими удовлетворяет известному уравнению

$$\frac{\partial^2 \omega}{\partial v \partial u} = K \sin \omega, \quad (1)$$

где  $u, v$  — натуральные параметры асимптотических;  $K$  — гауссова кривизна ( $= \text{const} < 0$ ).

В произвольных асимптотических параметрах  $u, v$  уравнение (1) имеет вид

$$\frac{\partial^2 \omega}{\partial s_2 \partial s_1} = K \sin \omega, \quad (2)$$

где

$$\frac{\partial}{\partial s_1} = \frac{1}{\sqrt{E}} \frac{\partial}{\partial u}, \quad \frac{\partial}{\partial s_2} = \frac{1}{\sqrt{G}} \frac{\partial}{\partial v}.$$

Мы показываем в этой заметке, что и в случае поверхности переменной отрицательной кривизны угол  $\omega$ , отнесенный к асимптотическим параметрам, удовлетворяет уравнению, во многих отношениях сходному с уравнением (2) (см. п. 5°, уравнение (III)). Это уравнение символически можно записать в виде

$$L_{s_2} L_{s_1}^* (\omega) = M \sin \omega, \quad (3)$$

где  $L_{s_2}$  — линейный дифференциальный оператор, аналогичный оператору  $\partial/\partial s_2$ ;  $L_{s_1}^*$  — квазилинейный оператор, в основном того же типа;  $L_{s_2} L_{s_1}^*$  не зависит от выбора асимптотических параметров (хотя операторы  $L_{s_2}^*$ ,  $L_{s_1}^*$  по отдельности свойством такой инвариантности не обладают). Буквой  $M$  в уравнении (3) обозначена величина, почти относящаяся к внутренней геометрии поверхности; по крайней мере,  $M$  допускает оценки при некоторых условиях, наложенных только на метрику. Подход к уравнению вида (3) дан в заметке Н. В. Ефимова (4). Приложение этого уравнения будет дано в следующей заметке авторов, которая будет опубликована в этом же журнале.

п. 2°. Условимся относительно обозначений и ориентации. Через  $K$  мы обозначаем гауссову кривизну; наряду с этим употребляем обозначения:  $k^2 = |K|$ ,  $Q = \ln \sqrt{k}$ . Линейный элемент

$$ds^2 = E du^2 + 2F du dv + G dv^2$$

мы пишем в произвольных асимптотических параметрах  $u, v$ ; асимптотическое направление  $v = \text{const}$  считаем первым. Мы полагаем также  $E = e^2$ ,  $G = g^2$ ,  $W^2 = EG - F^2$ . Если  $l, m, n$  — коэффициенты второй квадратич-

ной формы, деленные на  $W$ , то  $l = 0$ ,  $n = 0$ ,  $m = \pm k$ . Мы выберем  $m = +k$ ; тем самым нормаль соориентирована с положительными направлениями асимптотических (т. е. с направлениями возрастания  $u$ ,  $v$ ), а эти направления определены с точностью до одновременного их обращения. Положительными считаем повороты от первого асимптотического направления ко второму. Через  $\omega$  обозначаем угол между положительными направлениями асимптотических;  $0 < \omega < \pi$ . Мы полагаем  $\frac{\partial}{\partial s_1} = \frac{1}{e} \frac{\partial}{\partial u}$ ,  $\frac{\partial}{\partial s_2} = \frac{1}{g} \frac{\partial}{\partial v}$ ; если  $\frac{\partial}{\partial s}$  означает дифференцирование по данному направлению, то через  $\frac{\partial}{\partial s^*}$  обозначается дифференцирование по направлению, которое получим, повернув данное на угол  $+\frac{\pi}{2}$ . Символом  $\left(\frac{\partial^2}{\partial s^2}\right)_g$  обозначено двухкратное дифференцирование по дуге геодезической, проведенной в данном направлении.

п. 3°. Приведем некоторые вспомогательные формулы.

Из равенств  $l = n = 0$ ,  $m = k$  и из уравнений Петерсона — Кодацци имеем:

$$\Gamma_{12}^1 = -Q'_v, \quad \Gamma_{12}^2 = -Q'_u. \quad (4)$$

Отсюда

$$\frac{\partial e}{\partial s_2} = -e \left( \frac{\partial Q}{\partial s_2} + \cos \omega \frac{\partial Q}{\partial s_1^*} \right), \quad (5a)$$

$$\frac{\partial g}{\partial s_1} = -g \left( \frac{\partial Q}{\partial s_1} + \cos \omega \frac{\partial Q}{\partial s_2^*} \right). \quad (5b)$$

Из (5 а, b) и из соотношений

$$\cos \omega \frac{\partial Q}{\partial s_1} = \frac{\partial Q}{\partial s_2} - \sin \omega \frac{\partial Q}{\partial s_1^*}, \quad (6a)$$

$$\cos \omega \frac{\partial Q}{\partial s_2} = \frac{\partial Q}{\partial s_1} + \sin \omega \frac{\partial Q}{\partial s_2^*} \quad (6b)$$

получаем

$$\frac{\partial \ln(ek)}{\partial s_2} = \sin \omega \frac{\partial Q}{\partial s_1^*}, \quad (7a)$$

$$\frac{\partial \ln(gk)}{\partial s_1} = -\sin \omega \frac{\partial Q}{\partial s_2^*}. \quad (7b)$$

Кроме того, имеют место следующие выражения геодезических кривизн асимптотических линий:

$$\frac{1}{\rho_1} = -\frac{\partial \omega}{\partial s_1} + \sin \omega \frac{\partial Q}{\partial s_2}, \quad (8a)$$

$$\frac{1}{\rho_2} = +\frac{\partial \omega}{\partial s_2} - \sin \omega \frac{\partial Q}{\partial s_1}. \quad (8b)$$

Если  $\Phi$  — какое-нибудь скалярное поле на поверхности, то его вторая производная по дуге произвольной линии  $\gamma$ , проведенной через данную точку в данном направлении, выражается формулой

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial s^2} = \left( \frac{\partial^2 \Phi}{\partial s^2} \right)_g + \frac{1}{\rho_g} \frac{\partial \Phi}{\partial s^*}, \quad (9)$$

где  $\frac{1}{\rho_g}$  — геодезическая кривизна линии  $\gamma$ .



п. 4°. Известна формула (см. (2), стр. 170)

$$K = \frac{1}{W} \left\{ \frac{\partial}{\partial v} \left( \frac{W}{E} \Gamma_{11}^2 \right) - \frac{\partial}{\partial u} \left( \frac{W}{E} \Gamma_{12}^2 \right) \right\}. \quad (10)$$

Пользуясь соотношением

$$-\frac{\partial \omega}{\partial u} = \frac{W}{E} \Gamma_{11}^2 - \frac{W}{G} \Gamma_{12}^1,$$

получаем из (10) и (4)

$$\omega''_{uv} - \left( \frac{g}{e} \sin \omega \, Q'_u \right)'_u - \left( \frac{e}{g} \sin \omega \, Q'_v \right)'_v = k^2 e g \sin \omega. \quad (11)$$

Из (11), применяя (5), (6), (8), (9), найдем

$$k^{3/2} \frac{\partial}{\partial s_2} \left[ k^{-3/2} \left( \frac{\partial \omega}{\partial s_1} - \sin \omega \frac{\partial Q}{\partial s_2} \right) \right] = \left[ k^2 + A - 3 \frac{\partial Q}{\partial s_1^*} \frac{\partial \omega}{\partial s_1} \right] \sin \omega, \quad (I)$$

где

$$A = \left( \frac{\partial^2 Q}{\partial s_1^2} \right)_g - \left( \frac{\partial Q}{\partial s_1} \right)^2 + 3 \sin \omega \frac{\partial Q}{\partial s_2} \frac{\partial Q}{\partial s_1^*}.$$

Учитывая (8 а), уравнению (I) можно придать более геометрический вид:

$$k^{3/2} \frac{\partial}{\partial s_2} \left( k^{-3/2} \frac{1}{\rho_1} \right) + \left[ k^2 + \left( \frac{\partial^2 Q}{\partial s_1^2} \right)_g - \left( \frac{\partial Q}{\partial s_1} \right)^2 + 3 \frac{1}{\rho_1} \frac{\partial Q}{\partial s_1^*} \right] \sin \omega = 0. \quad (II)$$

п. 5°. Из (I) с помощью (7 а) вытекает уравнение, которое мы и имели в виду в начале заметки:

$$\frac{k^{3/2}}{(ek)^3} \frac{\partial}{\partial s_2} \frac{(ek)^3 \left[ \frac{\partial \omega}{\partial s_1} - \sin \omega \frac{\partial Q}{\partial s_2} \right]}{k^{3/2}} = [k^2 + B] \sin \omega, \quad (III)$$

где

$$B = \left( \frac{\partial^2 Q}{\partial s_1^2} \right)_g - \left( \frac{\partial Q}{\partial s_1} \right)^2.$$

п. 6°. Идя несколько иным путем, можно уравнение (II) получить из известной формулы Лиувилля для гауссовой кривизны, затем из уравнения (II) вывести (I) или (III). Следует заметить, что, несмотря на большую геометричность уравнения (II), оно менее удобно для применений, чем (I) и (III) (поскольку в нем участвуют две величины внешнегеометрического характера:  $\frac{1}{\rho_1}$  и  $\omega$ ).

С помощью уравнения (I) можно несколько усилить утверждение о корректности известной теоремы Гильберта, высказанное в заметке (1); именно, если в заметке (1) по существу утверждается, что медленное изменение гауссовой кривизны влечет быстрое изменение  $\omega$ , то из уравнения (I) вытекает необходимость быстрого изменения  $\omega$  по некоторому асимптотическому направлению. Более значительное приложение уравнений (I), (III) даются в следующей заметке авторов.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
8 X 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Н. В. Ефимов, ДАН, 136, № 6 (1961). <sup>2</sup> L. Bianchi, Lezioni di Geom. diff., 1, p. I, 1927.

В. А. ИЛЬИН

# О РАЗРЕШИМОСТИ ЗАДАЧ ДИРИХЛЕ И НЕЙМАНА ДЛЯ ЛИНЕЙНОГО ЭЛЛИПТИЧЕСКОГО ОПЕРАТОРА С РАЗРЫВНЫМИ КОЭФФИЦИЕНТАМИ

(Представлено академиком И. Г. Петровским 14 X 1960)

В работе изучается вопрос о разрешимости (в классическом смысле) задач Дирихле и Неймана для общего линейного эллиптического оператора 2-го порядка с разрывными коэффициентами.

1°. Пусть даны некоторая открытая  $N$ -мерная область  $g$  с границей  $\Gamma$  и внутри нее  $(N-1)$ -мерная поверхность  $C$ , гомеоморфная сфере, разбивающая  $g$  на подобласти  $g_1$  (лежащую внутри  $C$ ) и  $g_2$ . Пусть далее  $T$  — некоторая открытая область, содержащая внутри себя замкнутую область  $(g \cup \Gamma)$ . Рассмотрим в области  $(g \cup \Gamma)$  следующую задачу Дирихле:

$$\begin{aligned} L_1 u &= \sum_{i,k=1}^N a_{ik}^{(1)}(x) \frac{\partial^2 u}{\partial x_i \partial x_k} + \sum_{i=1}^N b_i^{(1)}(x) \frac{\partial u}{\partial x_i} - c^{(1)}(x) u = f^{(1)}(x) \quad \text{в } g_1, \\ L_2 u &= \sum_{i,k=1}^N a_{ik}^{(2)}(x) \frac{\partial^2 u}{\partial x_i \partial x_k} + \sum_{i=1}^N b_i^{(2)}(x) \frac{\partial u}{\partial x_i} - c^{(2)}(x) u = f^{(2)}(x) \quad \text{в } g_2, \quad (1) \\ u|_{\Gamma} &= \varphi, \quad [u]|_C = \psi, \quad \left[ \frac{\partial u}{\partial \nu} \right]_C = \chi, \end{aligned}$$

где  $[u]_C = u|_{C=0} - u|_{C \rightarrow 0}$ ;  $\left[ \frac{\partial u}{\partial \nu} \right]_C = \frac{\partial u}{\partial \nu_1}|_{C=0} - \frac{\partial u}{\partial \nu_2}|_{C=0}$ ;  $\nu_1$  — внешняя по отношению к области  $g_1$  кономаль для оператора  $L_1$ ;  $\nu_2$  — внутренняя по отношению к области  $g_2$  кономаль для оператора  $L_2$ , а символы  $C=0$  и  $C \rightarrow 0$  означают, что берутся предельные значения соответственно с внутренней и с внешней, по отношению к  $g_1$ , стороны поверхности  $C$ .

Определение. Классическим решением задачи Дирихле (1) назовем функцию  $u(x)$ , удовлетворяющую следующим условиям: 1)  $u(x)$  принадлежит классу  $C^{(0)}$  в каждой из замкнутых областей  $(g_1 \cup C)$  и  $(g_2 \cup C \cup \Gamma)$ , классу  $C^{(1)}$  в каждой из областей  $(g_1 \cup C)$  и  $(g_2 \cup C)$  и классу  $C^{(2)}$  в каждой из открытых областей  $g_1$  и  $g_2$ ; 2)  $u(x)$  удовлетворяет в классическом смысле всем условиям задачи (1).

Пусть выполнены следующие условия: 1) поверхность  $C$  принадлежит классу Ляпунова, поверхность  $\Gamma$  регулярна\*; 2) функции  $a_{ik}^{(m)}(x)$ ,  $b_i^{(m)}(x)$ ,  $c^{(m)}(x)$ ,  $f^{(m)}(x)$  ( $m=1, 2$ ) определены и принадлежат классам:  $a_{ik}^{(1)} \in C^{(1, \mu)}$  в области  $(g_1 \cup C)$ ,  $a_{ik}^{(2)}(x) \in C^{(1, \mu)}$  в  $(T - g_1)$ ,  $b_i^{(1)}(x)$  и  $c^{(1)}(x) \in C^{(0, \mu)}$  в  $(g_1 \cup C)$ ,  $b_i^{(2)}(x)$  и  $c^{(2)}(x) \in C^{(0, \mu)}$  в  $(T - g_1)$ ,  $f^{(1)}(x) \in C^{(0, \mu)}$  в  $g_1$  и  $\in C^{(0)}$  в  $(g_1 \cup C)$ ,  $f^{(2)}(x) \in C^{(0, \mu)}$  в  $g_2$  и  $\in C^{(0)}$  в  $(g_2 \cup C \cup \Gamma)$ ; 3) коэффициенты  $a_{ik}^{(m)}$  ( $m=1, 2$ ) всюду в областях своего определения удовлетворяют условиям эллиптичности; 4)  $c^{(m)}(x) \geq 0$  всюду в областях своего определения;

\* Т. е. в области, ограниченной поверхностью  $\Gamma$ , разрешима задача Дирихле для уравнения Лапласа при любой непрерывной граничной функции.



5) функция  $\varphi(x)$  определена и непрерывна на поверхности  $\Gamma$ ; 6) функции  $\varphi(x)$  и  $\chi(x)$  определены на поверхности  $S$  и принадлежат там следующим классам:  $\varphi \in C^{(1, \mu)}$  и  $\chi \in C^{(0, \mu)}$ . Указанные шесть условий назовем условиями В.

**Теорема 1.** Если выполнены первое, третье и четвертое из условий В, то может существовать только одно классическое решение задачи Дирихле (1).

Эта теорема доказывается точно так же, как соответствующая теорема работы (1).

**Теорема 2.** Если выполнены условия В, то существует (и притом единственное) классическое решение задачи Дирихле (1), причем это решение принадлежит классу  $C^{(1, \delta)}$  в каждой из областей  $(g_1 \pm C)$  и  $(g_2 \pm C)$ .

Вопрос о разрешимости задачи Дирихле несколько менее общей, чем (1), был изучен в работах О. А. Олейник (2, 3), но в указанных работах разрешимость задачи Дирихле устанавливается в предположении, что коэффициенты уравнений и границы областей удовлетворяют чрезвычайно жестким (по сравнению с условиями В) требованиям гладкости, неограниченно растущим с увеличением числа  $N$  измерений.

Заметим, что условия разрешимости задачи Дирихле (1), установленные в теореме 2, в частном случае, когда отсутствуют разрывы у коэффициентов и когда  $\varphi \equiv \chi \equiv 0$ , совпадают с классическими условиями Жиро (см. (4), стр. 77). Подчеркнем, что условия Жиро являются наиболее точными из известных до сих пор условий разрешимости задачи Дирихле с гладкими коэффициентами.

**Замечание 1.** Теоремы 1 и 2 распространяются на случай, когда внутри поверхности  $\Gamma$  лежит  $n$  принадлежащих классу Ляпунова замкнутых поверхностей разрыва коэффициентов  $C_1, C_2, \dots, C_n$  и на каждой из этих поверхностей заданы свои краевые условия:

$$[u]_{C_i} = \psi_i, \quad \left[ \frac{\partial u}{\partial \nu} \right]_{C_i} = \chi_i \quad (i = 1, 2, \dots, n).$$

При этом некоторые из поверхностей  $C_i$  могут лежать внутри других.

**Замечание 2.** Результаты, аналогичные сформулированным выше, получены нами и для задачи Неймана с разрывными коэффициентами, т. е. для задачи вида (1), в которой условие  $u|_{\Gamma} = 0$  заменено на  $(\partial u / \partial \nu_2 + hu)|_{\Gamma} = \varphi$ , где  $h(x) \geq 0$ ,  $\varphi \in C^{(1, \mu)}$ . Если к определению классического решения сделать добавление  $u(x) \in C^{(1)}$  в замкнутой области  $(g_2 \pm C \cup \Gamma)$ , а к условиям В сделать добавления: 1)  $\Gamma$  — поверхность типа Ляпунова; 2)  $h(x) \in C^{(0)}$  на  $\Gamma$ , то для задачи Неймана будут справедливы теоремы, полностью аналогичные \* теоремам 1 и 2.

2°. Для случая, когда  $\varphi \equiv \psi \equiv \chi \equiv 0$  и операторы  $L_1$  и  $L_2$  являются сопряженными, нами изучена связь классического решения задачи Дирихле (1) с обобщенным \*\* решением этой задачи.

С помощью результатов работы (5) элементарно устанавливается, что классическое решение указанной задачи является одновременно обобщенным, т. е. устанавливается, что классическое решение обладает интегрируемыми с квадратом по замкнутой области  $(g \pm \Gamma)$  первыми производными.

3°. Наметим схему доказательства теоремы 2. Опираясь на один результат Жиро (6), легко редуцировать задачу (1) к следующей более простой задаче:

$$\begin{aligned} L_1 v &= 0 \quad \text{в } g_1; \quad L_2 v = 0 \quad \text{в } g_2, \\ v|_{\Gamma} &= 0, \quad [v]_{C_i} = 0, \quad \left[ \frac{\partial v}{\partial \nu} \right]_{C_i} = \theta, \end{aligned} \quad (2)$$

где  $\theta$  — заданная на поверхности  $S$  функция  $\in C^{(0, \mu)}$ .

\* Конечно, при  $h(x) \equiv 0$  единственность задачи Неймана будет иметь место с точностью до постоянного слагаемого.

\*\* Определение обобщенного решения см. в (5).

Пусть  $y$  — любая фиксированная точка  $\in C$ . Методами теории потенциалов легко доказать существование классического решения следующей задачи Дирихле

$$\begin{aligned} L_1 \omega(x, y) &= f(x, y) \quad \text{в } g_1, \\ \omega(x, y)|_{x \in C} &= \varphi(x, y), \quad x \neq y, \end{aligned} \quad (3)$$

в которой  $\varphi(x, y) \in N^{(\alpha)}$  ( $\alpha > 1$ ) при  $x \in (g + \Gamma)$ ,  $y \in C$ ;  $f(x, y) \in N^{(\beta)}$  ( $\beta > 0$ ) при  $x \in (g_1 + C)$ ,  $y \in C$  и, кроме того,  $f(x, y)$  удовлетворяет в  $g_1$  по  $x$  условию Гельдера.

Рассмотрим теперь при  $y \in C$ ,  $x \in (g + \Gamma)$  ядро  $K_0(x, y)$  вида:

$$K_0(x, y) = \begin{cases} K_2(x, y) & \text{при } x \in (g_2 + C + \Gamma), y \in C, x \neq y, \\ \hat{K}_1(x, y) & \text{при } x \in (g_1 + C), y \in C, x \neq y, \end{cases} \quad (4)$$

где  $K_2(x, y)$  — функция Грина задачи Дирихле для оператора  $L_2$ , продолженного на всю область  $(g + \Gamma)$ , а  $\hat{K}_1(x, y)$  представляет собой решение задачи (3) при  $f(x, y) \equiv 0$ ,  $\varphi(x, y) = K_2(x, y)$ . Нам удалось установить ряд тонких свойств функций  $\hat{K}_1(x, y)$ . В частности, мы доказали, что: 1)  $\hat{K}_1(x, y) \in N^{(2)}$  при  $x \in (g_1 + C)$ ,  $y \in C$ ; 2)  $\hat{K}_1(x, y) = K_1(x, y)A(x, y) + B(x, y)$ , где  $K_1(x, y)$  — главное фундаментальное решение для оператора  $L_1$ , продолженного на все пространство, а  $A(x, y)$  — решение задачи (3) при  $f(x, y) \equiv 0$ ,  $\varphi(x, y) = K_2(x, y)/K_1(x, y)$ , причем доказывается, что  $A(x, y)$  как функция  $x$  равномерно относительно  $y$  принадлежит классу  $C^{(0, \delta)}$  при  $x \in (g_1 + C)$ ,  $y \in C$ ;  $\partial A / \partial x_i \in N^{(N-1-\delta, \gamma)}$  при  $x \in (g_1 + C)$ ,  $y \in C$ ;  $\partial B / \partial x_i \in N^{(1+\delta, \gamma)}$  при  $x \in (g_1 + C)$ ,  $y \in C$  ( $\delta$  — некоторое положительное число,  $\gamma < \delta$ ).

Из доказанных свойств элементарно вытекает, что функция

$$v(x) = \int_C K_0(x, y) \mu(y) ds_y \quad (5)$$

для любой ограниченной функции  $\mu(y)$  удовлетворяет всем условиям задачи (2), кроме последнего. Требование удовлетворения этому последнему условию, как нетрудно убедиться, приводит к следующему интегральному уравнению для  $\mu(y)$ :

$$\mu(x) = \int_C F(x, y) \mu(y) ds_y + \theta_1(x). \quad (6)$$

Ядро  $F(x, y)$  этого интегрального уравнения в силу отмеченных выше свойств функции  $\hat{K}_1(x, y)$  принадлежит классу  $N^{(1-\delta, \gamma)}$ . Но тогда для уравнения (6) справедлива альтернатива Фредгольма. Более того, любое решение этого уравнения из класса  $C^{(0)}$  принадлежит также классу  $C^{(0, \delta)}$ .

В силу теоремы 1 функция  $\mu_0(x)$ , являющаяся решением однородного уравнения, соответствующего уравнению (6), равна нулю.

Итак, доказано, что уравнение (6) при любой функции  $\theta_1 \in C^{(0, \delta)}$  имеет единственное решение  $\mu(x) \in C^{(0, \delta)}$ . После этого очевидно, что функция  $v(x)$ , определяемая формулой (5), является классическим решением задачи (2).

Автор выражает благодарность А. Н. Тихонову за обсуждение результатов.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
6 X 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. А. Ильин, И. А. Шихмарев, ДАН, **135**, № 4 (1960).
- <sup>2</sup> О. А. Олейник, ДАН, **124**, № 6, 1219 (1959).
- <sup>3</sup> О. А. Олейник, УМН, **14**, 5, 164 (1959).
- <sup>4</sup> К. Миранда, Уравнения с частными производными эллиптического типа, ИЛ, 1957.
- <sup>5</sup> В. А. Ильин, И. А. Шихмарев, Изв. АН СССР, сер. матем., **24**, № 4 (1960).
- <sup>6</sup> G. Giraud, Bull. Soc. Math. de France, **61**, 1 (1933).

\* Определение всех используемых в этой статье классов можно найти в (4).



В. Ф. КРОТОВ.

# ОСНОВНАЯ ЗАДАЧА ВАРИАЦИОННОГО ИСЧИСЛЕНИЯ ДЛЯ ПРОСТЕЙШЕГО ФУНКЦИОНАЛА НА СОВОКУПНОСТИ РАЗРЫВНЫХ ФУНКЦИЙ

(Представлено академиком А. Н. Колмогоровым 5 IX 1960)

Рассматривается задача об экстремуме функционала

$$I(u) = \int_a^b F(x, y, y') dx \quad (1)$$

на совокупности  $U$  линий, обладающих следующими свойствами: 1) непрерывность линии, т. е. координаты  $x$  и  $y$  точек линии  $u$  могут быть представлены как непрерывные функции некоторого параметра  $t$ ; 2) функция  $y(x)$  непрерывна и однозначна всюду на  $[a, b]$ , за исключением конечного множества точек  $x_i$  ( $i = 1, 2, \dots, k$ ), где она может иметь разрывы 1-го рода; 3) производная  $y'(x)$  функции  $y(x)$  непрерывна и ограничена на интервалах  $(a, x_i), \dots, (x_i, x_{i+1}), \dots, (x_k, b)$ ; 4) функция  $y(x)$  удовлетворяет условию  $y(a) = a_1, y(b) = b_1$ ; 5) существует односвязная замкнутая область  $B$  плоскости  $XY$ , в которой  $F(x, y, z)$  непрерывна по всем трем аргументам вместе с производными  $F_x, F_y, F_z$  при любых  $z$  и все линии множества  $U$  лежат в этой области; 6) всюду в области  $B$  предполагается существование пределов

$$W(x, y, \text{sign } m) = \lim_{m \rightarrow \pm\infty} \frac{1}{m} F(x, y, m), \quad (2)$$

равномерно ограниченных в любой конечной подобласти области  $B$ .

В работе дается определение функционала (1) на совокупности  $U$  и доказывается ряд теорем, весьма полезных для его исследования.

**Определение 1.** Под функционалом (1) от линии  $u \in U$  будем понимать предел

$$I(u) = \lim_{m \rightarrow \infty} I(u^m), \quad (3)$$

где  $u^m$  — линия  $u$ , у которой все вертикальные участки наклонены под углом  $1/m$  к вертикали так, чтобы функция  $y(x)$  вдоль  $u^m$  была однозначной. Из последнего условия, приняв  $m > 0$ , если отклонение произведено по часовой стрелке, получим  $\text{sign } m = \text{sign}(y_i - \bar{y}_i)$ , где  $y_i = y(x_i + 0)$ ,  $\bar{y}_i = y(x_i - 0)$ . Совершая в (3) предельный переход, будем иметь

$$I(u) = \sum_{i=1}^k \int_{\bar{y}_i}^{y_i} W[x_i, \xi, \text{sign}(y_i - \bar{y}_i)] d\xi + \sum_{i=1}^{k-1} \int_{x_i+0}^{x_{i+1}-0} F(x, y, y') dx + \\ + \int_{a+0}^{x_1-0} F dx + \int_{x_k+0}^{b-0} F dx + \int_{a_1}^{y(a+0)} W(a, \xi) d\xi + \int_{y(b-0)}^{b_1} W(b, \xi) d\xi. \quad (4)$$

Из свойств функции  $F(x, y, z)$  и совокупности  $U$  следует, что функционал существует на любой линии  $u \in U$ .

Введем в рассмотрение множество ломаных  $\{\gamma_n\} \subset U$ , изображаемых функциями  $y_n(x) = y_i + y'_i(x - x_i)$  при  $x_i < x < x_{i+1}$  ( $i = 0, 1, \dots, n-1$ ),

где  $a = x_0 < x_1 < \dots < x_i < \dots < x_{n-1} < x_n = b_1$  — абсциссы точек разрыва функции  $y_n(x)$ , а  $y_i$  и  $y'_i$  —  $2n$  независимых параметров, задающих ломаную  $\gamma_n$  (см. рис. 1).

О п р е д е л е н и е 2. Пусть  $u \in U$  задана функцией  $y(x)$ . Будем считать, что  $\gamma_n \rightarrow u$  и соответственно  $y_n(x) \rightarrow y(x)$ , если

$$y_i^* = y(x_i + 0); y'_i = y'(x_i + 0);$$

$|x_{i+1} - x_i| < \varepsilon$  при  $n > N$ . Здесь  $i = 0, 1, \dots, n$ ;  $\varepsilon > 0$ . В этом смысле  $\{\gamma_n\}$  всюду плотно на  $U$ .

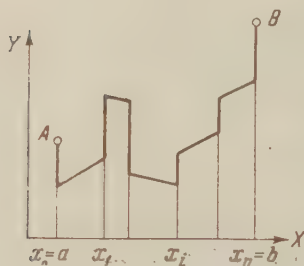


Рис. 1

О п р е д е л е н и е 3. Пусть даны две функции:  $y^0(x) \in U_n$  и  $z(x)$ , ограниченная и непрерывная на интервалах  $(a, x_1), \dots, (x_i, x_{i+1}), \dots, (x_k, b)$ , и пусть  $\{\bar{\gamma}_n\} \subset \{\gamma_n\}$  — последовательность ломаных такая, что

$$y_i = y^0(x_i + 0); y'_i = z(x_i + 0); |x_{i+1} - x_i| < \varepsilon \quad (5)$$

при  $n > N$ . Здесь  $i = 0, 1, \dots, n$ ;  $\varepsilon > 0$ .

В этом случае будем говорить, что  $\bar{\gamma}_n \rightarrow u_0 \in U_0$ . Предел  $u_0$  назовем  $(y^0, z)$ -линией. Совокупность  $U_0$  назовем замыканием множества  $\{\gamma_n\}$ .

$(y^0, z)$ -линия  $u_0 \in U$ , если  $y^{0*}(x) = z(x)$  всюду на  $[a, b]$ , кроме точек  $x_i$ . Следовательно,  $U \subset U_0$ .

О п р е д е л е н и е 4. Определим функционал (1) от линии  $u_0 \in U_0$  как:

$$I(u_0) = \lim_{\gamma_n \rightarrow u_0} I\{\gamma_n\}. \quad (6)$$

Т е о р е м а 1. Если правый и левый пределы (2) существуют всюду в области  $B(x, y)$  и при этом  $W(x, y, 1) = W(x, y, -1)$ , то функционал (6) существует всюду на  $U_0$  и может быть представлен в виде

$$I(u_0) = (R) \int_a^b S(x, y^0, z) dx + \Phi(b, b_1) - \Phi(a, a_1), \quad (7)$$

где

$$S(x, y^0, z) = F(x, y^0, z) - W(x, y^0)z - \int_{c(x)}^{y^0} W_x(x, \xi) d\xi + W[x, c(x)] c'(x), \quad (8)$$

$$\Phi(x, y) = \int_{c(x)}^y W(x, \xi) d\xi; \quad (9)$$

$c(x)$  — произвольная гладкая функция.

Действительно, пользуясь (4) и группируя в (4) члены по-иному, можем записать:

$$I(\gamma_n) = \sum_{i=0}^{n-1} (x_{i+1} - x_i) S(x_i^*, y(x_i^*), z(x_i^*)) + \Phi(b, b_1) - \Phi(a, a_1), \quad (10)$$

где

$$S = \frac{1}{x_{i+1} - x_i} \left\{ \int_{x_i}^{x_{i+1}} F(x, y_i + y'_i(x - x_i), y'_i) dx + \Phi(x_i, y_i) - \Phi(x_{i+1}, y_i + y'_i(x_{i+1} - x_i)) \right\},$$

или, в силу теоремы Лагранжа о конечных приращениях:

$$S(x_i^*, y^0(x_i^*), z(x_i^*)) = F[x_i^*, y^0(x_i^*), z(x_i^*)] - W[x_i^*, y^0(x_i^*)] z(x_i^*) + \\ + W[x_i^*, c(x_i^*)] c'(x_i^*) - \int_c^{y^0(x_i^*)} W_x(x_i^*, \xi) d\xi + o(\varepsilon), \quad x_i < x_i^* < x_{i+1}.$$

В силу свойств функции  $F(x, y, z)$  функция  $S(x, y, z)$  конечна и непрерывна по всем трем аргументам в области  $B(x, y)$  при любых значениях  $z$ . Так как функции  $y^0(x)$  и  $z(x)$  конечны и почти непрерывны на  $[a, b]$ , то и  $S(x, y^0(x), z(x))$  почти непрерывна, и, следовательно, в силу теоремы Лебега, функция  $S(x, y^0(x), z(x))$  интегрируема в смысле Римана, т. е. при  $\gamma_n \rightarrow u_0$  сумма (10) имеет предел (7), не зависящий от выбора последовательности  $\gamma_n$ . Теорема доказана. Аналогично доказывается теорема 2.

**Т е о р е м а 2.** Если правый и левый пределы (2) существуют всюду в области  $B(x, y)$ , но при этом  $W(x, y, 1) \neq W(x, y, -1)$ , то функционал (1) существует всюду на  $U_0$  и может быть представлен в виде

$$I(u_0) = \sum_{i=1}^{k-1} (R) \int_{x_i+0}^{x_{i+1}-0} [F(x, y, z) + W(x, y, \text{sign}(y' - z))(y' - z)] dx + \\ + \sum_{i=1}^k \int_{y_j}^{y_i} W(x_i, \xi, \text{sign}(y_i - \bar{y}_i)) d\xi + \int_{a+0}^{x_1-0} [F + W(x' - z)] dx + \\ + \int_{x_k+0}^{b-0} [F + W(y' - z)] dx. \quad (11)$$

Если на  $U_0$  наложить дополнительное условие, что равенство  $\text{sign}(y^{0'} - z) = \text{sign}(\bar{y}^{0'} - \bar{z})$ , где  $y^{0'}(x) = y^{0'}(x+0)$ ,  $\bar{y}^{0'}(x) = y^{0'}(x-0)$ ,  $z = z(x+0)$ ,  $\bar{z} = z(x-0)$ , нарушается лишь в конечном числе точек  $x = x_j \in [a, b]$  ( $j = 1, 2, \dots, r$ ), то будем иметь также

$$I(u_0) = (R) \int_a^b S(x, y^0, z, \text{sign}(y^{0'} - z)) dx + \sum_{j=1}^r [\Phi(x_j, y_j, \text{sign}(y_j^{0'} - z_j)) - \\ - \Phi(x_j, y_j, \text{sign}(\bar{y}_j - \bar{z}_j))] + \Phi[b, b_1, \text{sign}(b_1 - \bar{y}(b))] - \\ - \Phi[a, a_1, \text{sign}(y(a) - a_1)]. \quad (12)$$

Из формул (7), (11), (12) непосредственно следуют некоторые свойства функционала (1) на совокупности  $U_0$ : 1) функционал  $I(u_0)$ ,  $u_0 \in U_0$  зависит от двух независимых функций  $y^0(x)$  и  $z(x)$ , производные которых либо совсем не входят в подынтегральное выражение, как в (7), либо входят только в виде  $\text{sign}(y' - z)$ , как в (12); 2) непосредственно из (7) и (11) следует непрерывность  $I(u_0)$  на совокупности  $U_0$  в том смысле, что  $|I(u_0) - I(u_0)| < \varepsilon$ , если  $|y_0^*(x) - y^0(x)| < \eta$  и  $|z^*(x) - z(x)| < \eta$  всюду на  $[a, b]$ , за исключением  $\eta$ -окрестности точек разрыва  $x = x_j$ ; 3) так как  $U \subset U_0$  и функционал (1) непрерывен на совокупности  $U_0$ , то в классе  $U$  определения 1 и 4 функционала (1) совпадают.

Следует отметить также, что выражения (7) и (12) справедливы и для функционалов более широкого класса, а именно, для функционалов вида (1), у которых функция  $F(x, y, z)$  может иметь разрывы производных.

Легко доказывается также следующая

**Т е о р е м а 3.** Пусть  $\inf I(u_0) = m > -\infty$ ,  $u_0 \in U_0$ , и пусть линия  $v$  — минималь функционала (1) в классе  $U_0$ , т. е.  $I(v) = m$ . Тогда  $v$



есть минималь и в классе  $U$ , т. е.  $\inf_{u \in U} I(u) = I(v)$ . Обратно, если  $v$  — минималь функционала (1) в классе  $U$ , то она есть минималь и в классе  $U_0$ .

Непосредственно из выражения (14) и теоремы 3 вытекает

**Т е о р е м а 4.** Если имеют место условия, при которых справедливы теоремы 1 и 3, то для того, чтобы функционал (1) имел на линии  $\bar{u}_0 \in U_0$  абсолютный или относительный экстремум в классе линий  $U$  и  $U_0$ , необходимо и достаточно, чтобы при каждом фиксированном  $x \in [a, b]$  функция двух переменных  $S(x, y^0, z)$  имела соответствующий экстремум. Точнее:

$$S(x, \bar{y}^0, \bar{z}) = \inf S(x, y^0, z), \quad y^0 \in B, \quad -\infty < z < \infty, \quad (15)$$

если, например, речь идет об абсолютном минимуме.

**С л е д с т в и е 1.** Из условия (13) следует в качестве необходимого условия, что экстремальная  $(y^0, z)$ -линия  $u_0 \in U_0$  может состоять из непрерывных кусков, удовлетворяющих уравнениям

$$S_y \equiv F_y(x, y^0, z) - W_y(x, y^0)z - W(x, y^0) = 0; \quad S_z \equiv F_z - W = 0, \quad (14)$$

и кусков границы  $\Gamma$  области  $B$ , соединенных вертикальными отрезками с точками  $(a, a_1)$  и  $(b, b_1)$  и между собой при  $x = x_i$ , где удовлетворяется условие

$$S|_{x_i-0} = S|_{x_i+0}. \quad (15)$$

Функции  $y^0(x)$  и  $\bar{z}(x)$ , удовлетворяющие (13), задают экстремальную линию  $u_0 \in U_0$ . Если апостериори окажется, что  $\bar{y}^{0'}(x) = \bar{z}(x)$  почти всюду на  $[a, b]$ , то экстремаль  $u_0$  функционала (1) на совокупности  $U$  сама принадлежит  $U$ . В этом случае из (14) следует, что почти всюду на  $[a, b]$  экстремаль удовлетворяет уравнению Эйлера.

Таким образом, если  $W(x, y, \pm 1)$  существуют и равны всюду в области  $B(x, y)$ , то функционал (1) достигает максимума или минимума в классе линий  $U$  на экстремальных особого типа (типа а)), принципиально отличных от экстремалей Эйлера — Лагранжа. В отличие от последних, эти экстремали не являются решением краевой задачи для дифференциального уравнения, каждый бесконечно малый элемент их не зависит от соседних и обладает свойством максимума или минимума. Конечное уравнение такой экстремали пишется непосредственно в виде необходимого условия (14). Экстремаль функционала (1) на совокупности  $U$  сама принадлежит либо этой совокупности, либо более широкой  $U_0$ . Последнее означает, что если взять описанную выше ломаную  $\gamma_n$ , задав  $y_i = \bar{y}^0(x_i)$ ,  $y'_i = \bar{z}(x_i)$  ( $i = 1, 2, \dots, n$ ), где  $\bar{y}^0(x)$ ,  $\bar{z}(x)$  — решение (13), то при достаточно большом  $n$   $I(\gamma_n) < I(u)$ , где  $u \in U$  — любая линия, если, например, речь идет о минимуме.

Пользуясь теоремами 2 и 3, можно показать также (за недостатком места мы на этом останавливаться не будем), что если функции  $W(x, y, \pm 1)$  существуют и не равны всюду в области  $B$ , то относительный экстремум функционала (1) в классе  $U$  может достигаться как на описанных выше экстремальных типа а), так и, при некоторых дополнительных условиях, на обычных эйлеровых экстремальных в классе непрерывных на  $(a, b)$  функций (экстремали типа б)).

Изложенные результаты имеют ряд интересных приложений в механике.

**З а м е ч а н и е.** Экстремали типа а в классе  $U$  могут быть или не быть экстремальными в классе  $\bar{U}$  линий, заданных в параметрической форме, в зависимости от того, являются ли линии  $x = \text{const}$  экстремальными в  $\bar{U}$  или просто граничным направлением для совокупности линий, вдоль которых функция  $y(x)$  однозначна.

Член-корреспондент АН СССР А. В. ПОГОРЕЛОВ

## О РЕГУЛЯРНОСТИ ВЫПУКЛЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ С РЕГУЛЯРНОЙ МЕТРИКОЙ В ПРОСТРАНСТВЕ ЛОБАЧЕВСКОГО

Настоящая заметка посвящена следующему вопросу: какую степень регулярности выпуклой поверхности в пространстве Лобачевского гарантирует задание регулярности ее внутренней метрики, если о внешней форме поверхности заранее ничего не предполагается, кроме выпуклости? Для случая выпуклых поверхностей в евклидовом и эллиптическом пространствах этот вопрос был решен в работах автора (<sup>1</sup>, <sup>2</sup>). В заметке (<sup>3</sup>) решение вопроса было намечено для любого пространства постоянной кривизны. Однако это решение для случая пространства Лобачевского нельзя считать удовлетворительным, так как класс рассматриваемых поверхностей ограничен условием положительности гауссовой кривизны, не естественным для пространства Лобачевского.

Требование положительности гауссовой кривизны поверхности возникло при попытке простого перенесения доказательства теоремы в евклидовом случае (<sup>4</sup>) на случай поверхностей в пространстве Лобачевского в связи с установлением априорных оценок нормальных кривизн выпуклых шапок. Теперь эти оценки получаются без предположения положительности гауссовой кривизны. В результате теорема о регулярности выпуклой поверхности с регулярной метрикой в пространстве Лобачевского принимает следующую естественную форму.

**Т е о р е м а.** *Если выпуклая поверхность в пространстве Лобачевского имеет регулярную метрику и гауссова кривизна поверхности больше кривизны пространства, то поверхность регулярна. Именно, если метрика поверхности  $k$  раз дифференцируема ( $k \geq 5$ ), то поверхность дифференцируема по крайней мере  $k - 1$  раз. Если метрика аналитическая, то поверхность аналитическая.*

Одним из основных моментов доказательства этой теоремы является установление оценок нормальных кривизн выпуклой регулярной шапки. Такие оценки по ходу доказательства требуются получить в двух предположениях: 1) при условии ограниченности нормальных кривизн у края шапки, и тогда речь идет о равномерных оценках нормальной кривизны на всей шапке; 2) без каких-либо предположений на краю шапки, причем требуется получить оценки нормальной кривизны на множестве внутренних точек, равномерно удаленных от плоскости края шапки.

Для того чтобы проиллюстрировать метод, которым вопрос об оценках нормальных кривизн решен без предположения положительности гауссовой кривизны, рассмотрим первую, более простую задачу. Итак, пусть  $\omega$  — малая регулярная выпуклая шапка с плоскостью края  $\sigma$  в пространстве Лобачевского с кривизной  $k_R = -1$ . Пусть нормальные кривизны шапки вдоль края ограничены постоянной  $c_0$ , а углы касательных плоскостей с плоскостью основания шапки — постоянной  $\vartheta_0 < \pi/2$ . Обозначим  $X$  произвольную точку шапки,  $\bar{\kappa}(X)$  — максимальную нормальную кривизну шапки в точке  $X$  и  $\vartheta(X)$  — угол, который образует перпендикуляр, опущенный

из точки  $X$  на плоскость  $\sigma$ , с внутренней нормалью шапки. Рассмотрим функцию

$$\bar{w}(X) = \frac{\bar{\kappa}(X)}{(\cos \vartheta(X))^{\mu}},$$

где  $\mu$  — некоторая положительная постоянная, которая будет определена позже.

Функция  $\bar{w}(X)$  достигает максимума в некоторой точке  $X_0$  шапки. При этом могут представиться две возможности: 1) точка  $X_0$  лежит на краю шапки; 2) точка  $X_0$  является внутренней точкой шапки. В первом случае, очевидно,  $\bar{w} \leq c_0 / (\cos \vartheta_0)^{\mu}$ , и мы получаем оценку для нормальных кривизн  $\bar{\kappa} \leq c_0 / (\cos \vartheta_0)^{\mu}$ .

Рассмотрим случай, когда точка  $X_0$  является внутренней. Введем в окрестности точки  $X_0$  на поверхности шапки полугеодезическую координатную сеть  $u, v$ , приняв за линию  $u$ , проходящую через точку  $X_0$ , геодезическую в направлении максимальной нормальной кривизны, а за линию  $v$  — перпендикулярную геодезическую. В качестве параметров  $u$  и  $v$  возьмем дуги этих геодезических. При этом линейный элемент шапки примет вид  $ds^2 = du^2 + c^2 dv^2$ . В точке  $X_0$   $c = 1$ ,  $c_u = c_v = 0$ ,  $c_{uu} = -k$ ,  $c_{uv} = 0$ ,  $c_{vv} = 0$ ,  $k$  — гауссова кривизна шапки в точке  $X_0$ .

Обозначим теперь  $\kappa(X)$  нормальную кривизну шапки в точке  $X$  в направлении  $u$  и введем в рассмотрение функцию

$$w(X) = \frac{\kappa(X)}{(\cos \vartheta(X))^{\mu}}.$$

Так как  $\kappa(X) \leq \bar{\kappa}(X)$ , а  $\kappa(X_0) = \bar{\kappa}(X_0)$ , то функция  $w(X)$  тоже достигает максимума в точке  $X_0$ , и наша задача сводится к оценке величины этого максимума.

Если взять в пространстве произвольную плоскость  $\sigma'$  и обозначить  $z$  расстояние точки  $(u, v)$  шапки от этой плоскости, то  $z$  как функция  $u, v$  удовлетворяет следующему уравнению, аналогичному уравнению Дарбу в евклидовом случае:

$$(r + \alpha)(t + \gamma) - (s + \beta)^2 + \delta = 0, \quad (*)$$

$$\alpha = -(1 - p^2) \operatorname{th} z, \quad \beta = pq \operatorname{th} z - \frac{c_u}{c} q,$$

$$\gamma = -(c^2 - q^2) \operatorname{th} z + cc_{uv}p - \frac{c_v}{c} q,$$

$$\delta = -(1 + k)(c^2 - c^2 p^2 - q^2),$$

где  $p, q, r, s, t$  — первые и вторые производные  $z$  по  $u$  и  $v$ . Коэффициенты  $L, M, N$  второй квадратичной формы поверхности допускают представления

$$L = \frac{r + \alpha}{\Delta}, \quad M = \frac{s + \beta}{\Delta}, \quad N = \frac{t + \gamma}{\Delta},$$

$$\Delta^2 = 1 - p^2 - \frac{q^2}{c^2},$$

а нормальная кривизна

$$\kappa(X) = \frac{r - (1 - p^2) \operatorname{th} z}{(1 - p^2 - q^2 / c^2)^{1/2}}.$$

Возьмем в качестве плоскости  $\sigma'$  касательную плоскость шапки в точке  $X_0$  и будем считать  $z$  положительным с той стороны, где расположена шапка. Тогда в точке  $X_0$   $p = q = 0$ , а так как  $M = 0$ , то  $s = 0$  и  $t = 0$  ( $1/r$ ).



Положим для краткости

$$\omega = \kappa \lambda, \qquad \lambda = 1 / (\cos \vartheta)^\mu.$$

Тогда, принимая во внимание, что  $\omega_u = \omega_v = 0$ . в точке  $X_0$  будем иметь

$$\begin{aligned} r_u &= \omega \left( \frac{1}{\lambda} \right)_u, \qquad r_v = \omega \left( \frac{1}{\lambda} \right)_v, \\ r_{uu} &= \frac{\omega_{uu}}{\lambda} + \omega \left( \frac{1}{\lambda} \right)_{uu} - \frac{\omega}{\lambda} r^2 + r, \\ r_{vv} &= \frac{\omega_{vv}}{\lambda} + \omega \left( \frac{1}{\lambda} \right)_{vv} - \frac{\omega}{\lambda} t^2 + t. \end{aligned}$$

Подставляя эти производные в уравнение, полученное дифференцированием (\*) дважды по  $u$ , получим

$$\frac{1}{\lambda} (\omega_{uu}t + \omega_{vv}r) - (1 + k) \frac{\lambda_{uu}}{\lambda} - r^2 \frac{\lambda_{vv}}{\lambda} + 2k_u \frac{\lambda_u}{\lambda} + O(r^2) = 0,$$

где  $O(r^2)$  — квадратный трехчлен относительно  $r$  с ограниченными коэффициентами. Так как  $\omega$  достигает в точке  $X_0$  максимума и, следовательно,  $\omega_{uu} \leq 0$ ,  $\omega_{vv} \leq 0$ , то

$$- (1 + k) \frac{\lambda_{uu}}{\lambda} - r^2 \frac{\lambda_{vv}}{\lambda} + 2k_u \frac{\lambda_u}{\lambda} + O(r^2) \geq 0. \tag{**}$$

Если в качестве плоскости  $\sigma'$  взять плоскость основания шапки  $\sigma$ , то  $\lambda$  можно представить в виде

$$\lambda = \frac{1}{(1 - h_u^2 - h_v^2 / c^2)^{\mu/2}}$$

где  $h$  — расстояние точки  $(u, v)$  шапки от плоскости  $\sigma$ . Отсюда следует, что производные  $\lambda$ , которые входят в неравенство (\*\*), выражаются через производные  $h$ . Эти производные мы находим, используя инвариантность коэффициентов второй квадратичной формы поверхности  $\omega$  по отношению к пространственным параметризациям, т. е. с помощью тождеств

$$\begin{aligned} \frac{r - (1 - p^2) \operatorname{th} z}{(1 - p^2 - q^2 / c^2)^{1/2}} &= - \frac{h_{uu} - (1 - h_u^2) \operatorname{th} h}{(1 - h_u^2 - h_v^2 / c^2)^{1/2}} \\ &\dots \dots \dots \end{aligned}$$

Введение производных  $\lambda$  в неравенство (\*\*) позволяет придать ему следующую форму в точке  $X_0$ :

$$- 2\mu (1 + k) r^2 + Ar^2 + Br + C \geq 0,$$

где  $A, B, C$  — ограниченные выражения, причем  $A$  допускает оценку, не зависящую от  $\mu$ . Умножая это неравенство на  $\lambda^2$ , получим

$$- 2\mu (1 + k) \omega^2 + A\omega^2 + O(\omega) \geq 0.$$

Если теперь мы возьмем  $\mu$  настолько большим, чтобы  $- 2\mu (1 + k) + A < - 1$ , то неравенство примет вид

$$- \omega^2 + O(\omega) \geq 0.$$

Отсюда следует, что  $\omega$  в точке  $X_0$  не может быть слишком большим, а это и доказывает существование для него оценки  $\omega_0$ . Оценка  $\omega$  является вместе с тем оценкой для  $\bar{\kappa}$ , так как  $\bar{\kappa}(X) \leq \omega(X_0)$ .

Установление оценок нормальных кривизн строго внутри шапки, вдали от плоскости края, получается аналогичным рассмотрением вспомогательной функции

$$\bar{\omega}(X) = \frac{\bar{\kappa}(X) h(X)}{(\cos \vartheta(X))^{\mu}},$$

где  $\bar{\kappa}$  и  $\vartheta$  имеют прежние значения, а  $h(X)$  расстояние точки  $X$  от плоскости края шапки  $\sigma$ .

Физико-технический институт низких температур  
Академии наук УССР

Поступило  
15 XII 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> А. В. Погорелов, Изгибание выпуклых поверхностей, 1951. <sup>2</sup> А. В. Погорелов, Некоторые вопросы теории поверхностей в эллиптическом пространстве, Харьков, 1960. <sup>3</sup> А. В. Погорелов, ДАН, **122**, № 2 (1958).

Е. Г. СКЛЯРЕНКО

# О СОВЕРШЕННЫХ БИКОМПАКТНЫХ РАСШИРЕНИЯХ

(Представлено академиком П. С. Александровым 14 X 1960)

Пусть  $X$  — вполне регулярное пространство. Бикомпактное расширение  $Y$  пространства  $X$  называется совершенным относительно открытого множества  $U \subset X$ , если замыкание в  $Y$  границы  $\text{Fr}_X U$  множества  $U$  в  $X$  является границей в  $Y$  множества  $O\langle U \rangle^*$ . Расширение  $Y$  называется просто совершенным, если оно совершенно относительно всякого открытого множества пространства  $X$ .

**Лемма 1.** Пусть  $\delta$  — отношение близости на пространстве  $X$ , соответствующее бикомпактному расширению  $Y$ . Бикомпактное расширение  $Y$  пространства  $X$  является совершенным относительно открытого множества  $U \subset X$  тогда и только тогда, когда для всякого множества  $A \subset U$  из  $A \bar{\delta} \text{Fr}_X U$  следует, что  $A \bar{\delta} (X \setminus U)$ .

**Следствие.** Чеховское расширение  $\beta X$  вполне регулярного пространства  $X$  является совершенным бикомпактным расширением \*\*.

Следующая теорема показывает, что можно дать несколько равносильных между собой определений совершенных бикомпактных расширений. Как обычно, будем говорить, что замкнутое множество  $F$  разбивает пространство  $X$  на множества  $U_1$  и  $U_2$ , если  $X \setminus F = U_1 \cup U_2$ , где  $U_1$  и  $U_2$  — непустые открытые в  $X$  множества, причем  $U_1 \cap U_2 = \emptyset$ . Будем говорить, что множество  $N$  (уже не обязательно замкнутое) разбивает пространство  $Y$  в точке  $y \in N$ , если у этой точки существует окрестность  $U$  такая, что  $U \cap (Y \setminus N) = V' \cup V''$ , где  $V'$  и  $V''$  — открытые в  $Y \setminus N$  множества, причем  $V' \cap V'' = \emptyset$  и  $y \in Y[V'] \cap Y[V'']$ .

**Теорема 1.** Пусть  $Y$  — бикомпактное расширение вполне регулярного пространства  $X$ . Следующие свойства расширения  $Y$  эквивалентны:

- 1) расширение  $Y$  совершенно;
- 2) нарост  $Y \setminus X$  не разбивает бикомпакт  $Y$  ни в какой своей точке \*\*\*;
- 3) для любых двух непересекающихся открытых множеств  $U_1$  и  $U_2$  имеет место соотношение \*\*\*\*

$$O\langle U_1 \cup U_2 \rangle = O\langle U_1 \rangle \cup O\langle U_2 \rangle;$$

- 4) если замкнутое множество  $F$  разбивает пространство  $X$  на множества  $U$  и  $V$ , то множество  $Y[F]$  разбивает бикомпакт  $Y$  на множества  $O\langle U \rangle$  и  $O\langle V \rangle$  \*\*\*\*\*.

\*  $O_Y\langle U \rangle$  означает наибольшее открытое множество пространства  $Y$ , пересекающее на пространстве  $X$  множество  $U$ , т. е.  $O\langle U \rangle = Y \setminus Y[X \setminus U]$ . В дальнейшем будут широко использоваться терминология и результаты из статьи (6).

\*\* Этот результат принадлежит Ю. М. Смирнову (5).

\*\*\* В применении к чеховскому расширению это свойство можно рассматривать как обобщение следующего результата Хенриксена и Исбелла (7): открытое множество  $U$  в чеховском расширении  $\beta X$  пространства  $X$  связано тогда и только тогда, когда связано множество  $U \cap X$ . Этот факт, таким образом, справедлив для любого совершенного расширения.

\*\*\*\* Заметим, что это соотношение выполняется для любых двух открытых множеств тогда и только тогда, когда пространство нормально, а расширение является чеховским.

\*\*\*\*\* Здесь нельзя отбросить требование, чтобы  $Y[F]$  разбивало  $Y$  именно на множества  $O\langle U \rangle$  и  $O\langle V \rangle$ , так как иначе существовали бы несовершенные бикомпактные расширения, удовлетворяющие этому условию.



**Теорема 2.** Для того чтобы бикомпактное расширение  $Y$  пространства  $X$  было совершенным, необходимо и достаточно, чтобы естественное отображение чеховского расширения  $3X$  на расширение  $Y$  было монотонным.

Утверждение теоремы 2 заключено в следующих двух леммах.

**Лемма 2.** Пусть  $Y$  — совершенное бикомпактное расширение пространства  $X$  и  $Z$  — произвольное бикомпактное расширение того же пространства, следующее за расширением  $Y$ ; тогда естественное отображение  $\varphi: Z \rightarrow Y$  монотонно.

**Лемма 3.** Пусть  $Z$  — совершенное бикомпактное расширение пространства  $X$  и  $Y$  — бикомпактное расширение того же пространства, предшествующее расширению  $Z$ , причем естественное отображение  $\varphi: Z \rightarrow Y$  монотонно; тогда расширение  $Y$  совершенно.

Пространство  $N$  называется **пунктиформным**, если всякое его связанное бикомпактное подмножество сводится к одной точке. Из теоремы 2 и лемм 2 и 3 вытекает следующая теорема.

**Теорема 3.** Пространство  $X$  тогда и только тогда обладает минимальным совершенным расширением, когда оно имеет хотя бы одно бикомпактное расширение с пунктиформным наростом. В этом случае минимальное совершенное расширение  $\mu X$  единственно, обладает пунктиформным наростом и является максимальным среди всех бикомпактных расширений с пунктиформным наростом.

Очевидным следствием теорем 1 и 3 является следующее усиление теоремы Дуда <sup>(3)</sup> о продолжении гомеоморфизмов на бикомпактные расширения:

Пусть  $Y_1$  и  $Y_2$  — бикомпактные расширения пространств  $X_1$  и  $X_2$  такие, что наросты  $Y_1 \setminus X_1$  и  $Y_2 \setminus X_2$  пунктиформны и ни в какой своей точке не разбивают бикомпакты  $Y_1$  и  $Y_2$ . Тогда всякий гомеоморфизм (если таковой существует) между пространствами  $X_1$  и  $X_2$  продолжается до гомеоморфизма между бикомпактами  $Y_1$  и  $Y_2$  \*.

Теорема 3 показывает, что пространство обладает единственным совершенным расширением тогда и только тогда, когда нарост в его чеховском расширении является пунктиформным. Для метризуемых пространств это приводит к следующему результату:

**Теорема 4.** Чеховское расширение метризуемого пространства  $X$  тогда и только тогда является единственным совершенным бикомпактным расширением, когда  $X = \Phi \cup U$ , где  $\Phi$  — компакт и  $\dim U = 0$ .

При доказательстве этой теоремы используется следующая лемма.

**Лемма 4.** Пусть  $X$  — нормальное пространство,  $X_n$  — множество точек  $x \in X$  таких, что  $\text{loc dim}_x X \geq n$  \*\*. Если множество  $X_n$  не компактно, то нарост в чеховском расширении пространства  $X$  содержит бикомпакт размерности  $\geq n$  (в смысле  $\dim$ ).

Пусть теперь  $X$  — периферически бикомпактное хаусдорфово пространство.  $\pi$ -бикомпактной базой на таком пространстве называется база открытых множеств такая, что: 1) границы множеств этой базы бикомпактны; 2) с каждым множеством  $U$  ей принадлежит  $X \setminus X[U]$  и с любыми двумя множествами  $U_1$  и  $U_2$  ей принадлежат множества  $U_1 \cap U_2$  и  $U_1 \cup U_2$ . Каждой  $\pi$ -бикомпактной базе естественным образом соответствует отношение близости на пространстве  $X$ , и бикомпактное расширение, соответствующее этому отношению близости, обладает нульмерным (в смысле  $\text{ind}$ ) наростом <sup>(4)</sup>. Такие бикомпактные расширения (т. е. соответствующие  $\pi$ -бикомпактным базам) мы будем для краткости называть  $\pi$ -расширениями. Различным  $\pi$ -бикомпактным базам может соответствовать одно и то же  $\pi$ -расширение. Чтобы этого избежать, нужно рассматривать  $\pi$ -бикомпактные базы, удовлетворяющие следующему дополнительному усло-

\* Отличие этой формулировки от теоремы Дуда состоит, во-первых, в том, что там, если использовать наши обозначения,  $Y_1$  и  $Y_2$  — компакты, и, во-вторых, что условие «неразбиения» бикомпактов наростами понимается здесь в менее ограничительном смысле.

\*\* Определение локальной размерности см. <sup>(2)</sup>.

вию: пусть  $U$  — открытое множество пространства  $X$  с бикомпактной границей такое, что для любого замкнутого множества  $A \subset U$  существует множество  $V$  из базы, содержащее  $A$  и содержащееся в  $U$ ; тогда само множество  $U$  должно принадлежать базе. Соответствие между такими  $\pi$ -бикомпактными базами и  $\pi$ -расширениями является взаимно-однозначным.

Среди  $\pi$ -расширений пространства  $X$ , очевидно, имеется единственное максимальное — расширение, соответствующее  $\pi$ -бикомпактной базе, состоящей из всех открытых множеств с бикомпактной границей.

**Теорема 5.** *Максимальное  $\pi$ -расширение совершенно.*

Из теорем 3 и 5 непосредственно следует, что максимальное  $\pi$ -расширение периферически бикомпактного пространства  $X$  совпадает с минимальным совершенным расширением  $\mu X$  и, следовательно, является максимальным среди расширений с понктиформным (в частности, с нульмерным) наростом.

Следующие две теоремы дают в некотором смысле описание бикомпактных расширений периферически бикомпактного пространства, следующих за максимальным  $\pi$ -расширением и предшествующих ему.

**Теорема 6.** *Бикомпактное расширение  $Y$  периферически бикомпактного пространства  $X$  тогда и только тогда следует за максимальным  $\pi$ -расширением  $\mu X$ , когда оно совершенно относительно всех открытых множеств пространства  $X$ , имеющих бикомпактную границу.*

**Теорема 7.** *Бикомпактное расширение  $Y$  периферически бикомпактного пространства  $X$  тогда и только тогда предшествует максимальному  $\pi$ -расширению  $\mu X$ , когда оно соответствует какой-либо равномерной структуре конечных открытых покрытий, состоящих из множеств с бикомпактной границей.*

В заключение применим предыдущие результаты для получения ответа на следующий вопрос из обзора П. С. Александрова (<sup>1</sup>): всякое ли периферически бикомпактное пространство обладает бикомпактным расширением с нульмерным наростом, имеющим ту же размерность, что и само пространство. Ответ оказывается отрицательным. Пусть  $X$  — множество точек единичного квадрата на плоскости, у которых хотя бы одна координата рациональна,  $Y$  — замыкание пространства на плоскости (т. е. единичный квадрат). Из теорем 1 и 3 следует, что все бикомпактные расширения пространства  $X$  с нульмерным наростом предшествуют расширению  $Y$ , откуда, в свою очередь, вытекает, что все они имеют размерность  $\geq 2$ , в то время как размерность пространства  $X$  равна 1.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
6 X 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> П. С. Александров, УМН, 15, 2, 25 (1960). <sup>2</sup> С. Н. Dowker, Quart. J. Math., 6, 101 (1955). <sup>3</sup> R. Duda, Indagationes Math., 22, 2, 132 (1960). <sup>4</sup> Е. Складенко, ДАН, 120, № 6, 1200 (1958). <sup>5</sup> Ю. М. Смирнов, Матем. сборн., 29, 1, 157 (1951). <sup>6</sup> Ю. М. Смирнов, Матем. сборн., 31, 3, 543 (1952). <sup>7</sup> M. Henriksen, J. R. Isbell, Illinois J. Math., 1, 574 (1957).

М. Ш. ХУЗУРБАЗАР

# К ТЕОРИИ МУЛЬТИПЛИКАТИВНЫХ ГРУПП ТЕЛ

(Представлено академиком П. С. Александровым 22 X 1960)

§ 1. Пусть  $K$  — ассоциативное некоммутативное тело,  $Z$  — центр тела  $K$ . Множество всех ненулевых элементов тела  $K$  образует группу по умножению, которую мы будем обозначать через  $K^*$ . Если  $Z^*$  — множество всех ненулевых элементов из  $Z$ , то  $Z^*$  является центром группы  $K^*$ . В (1) автор доказал, что каждый локально нильпотентный нормальный делитель группы  $K^*$  содержится в центре  $Z^*$  и, следовательно, фактор-группа  $K^*/Z^*$  не имеет нетривиальных локально нильпотентных нормальных делителей. В частности,  $K^*$  не является  $RN^*$ -разрешимой группой, т. е.  $K^*$  не обладает возрастающим разрешимым нормальным рядом. Действительно, каждый  $RN^*$ -разрешимый нормальный делитель группы  $K^*$  содержится в центре  $Z^*$ .

В настоящей заметке доказывается, что эти результаты являются в некотором смысле окончательными. Имеет место следующая общая теорема:

**Т е о р е м а 1.** Каждое тело  $K$  можно вложить в тело  $D$ , мультипликативная группа  $D^*$  которого обладает бесконечным убывающим инвариантным рядом

$$D^* \supset A_1 \supset A_2 \supset A_3 \supset \dots, \quad \bigcap_{i=1}^{\infty} A_i = C^*,$$

здесь: 1)  $C$  — центр тела  $D$ ; 2)  $[A_1, A_j] \subseteq A_{j+1}$ ,  $j = 1, 2, \dots$ , где  $[A_1, A_j]$  — взаимный коммутант подгрупп  $A_1$  и  $A_j$ ; 3)  $D^*/A_1$  изоморфно  $K^*/Z^*$ .

**Д о к а з а т е л ь с т в о.** Обозначим через  $D$  кольцо формальных степенных рядов вида  $\sum_{i \geq m} a_i t^i$ , где  $a_i \in K$ ,  $m$  — целое число, а неизвестное  $t$  коммутирует со всеми элементами тела  $K$ . Тогда  $D$  является телом, как частный случай гильбертовых тел, определенных в (2) (стр. 187—188). Центр  $C$  тела  $D$  состоит из всех рядов вида  $\sum_{i \geq m} z_i t^i$ , где  $z_i \in Z$ . Ясно, что  $D$  содержит  $K$ .

Покажем теперь, что тело  $D$  обладает всеми свойствами, сформулированными в теореме. Если  $\alpha = \sum_{i \geq m} a_i t^i$  и  $a_m \neq 0$ , то условимся называть  $a_m$  первым коэффициентом элемента  $\alpha$ , а коэффициенты  $a_{m+1}, a_{m+2}, \dots$  соответственно вторым, третьим и т. д.

Пусть  $A_j$  — множество всех элементов из  $D^*$ , у которых первые  $j$  коэффициентов принадлежат  $Z$ . Докажем, что каждое  $A_j$  является нормальным делителем группы  $D^*$ . В самом деле, пусть  $\alpha, \beta \in A_j$ . Легко видеть, что элемент  $\alpha\beta$  также принадлежит  $A_j$ . Если  $\alpha \in A_j$ , то  $\alpha^{-1}$  также принадлежит  $A_j$ , в чем можно убедиться, сравнивая первые  $j$  коэффициентов в равенстве  $\alpha\alpha^{-1} = 1$  и учитывая принадлежность первых  $j$  коэффициентов элемента  $\alpha$  к центру  $Z$ . Пусть теперь  $\alpha \in A_j$  и  $\beta$  — произвольный элемент группы  $D^*$ . Тогда первые  $j$  коэффициентов элемента  $\gamma = \beta\alpha\beta^{-1}$  совпадают с соответствующими коэффициентами элемента  $\alpha$ , в чем убеждаемся, сравнивая первые  $j$  коэффициентов в равенстве  $\gamma\beta = \beta\alpha$ . Следовательно,  $\gamma$  также принадлежит  $A_j$ . Таким образом, действительно,  $A_j$  — нормальный делитель группы  $D^*$ .



1. Из определения множеств  $A_j$  вытекает, что

$$A_1 \subset A_2 \subset A_3 \subset \dots, \quad \bigcap_{j=1}^{\infty} A_j = C^*,$$

где  $C$  — центр тела  $D$ .

2. Докажем, что  $[A_1, A_j] \subseteq A_{j+1}$ . Это означает, что для любых  $\alpha \in A_j$ ,  $\beta \in A_1$  элемент  $\beta\alpha\beta^{-1}\alpha^{-1} \in A_{j+1}$ . Как уже упоминалось, для  $\alpha \in A_j$  и любого  $\beta \in D^*$  впервые  $j$  коэффициентов элемента  $\beta\alpha\beta^{-1}$  совпадают с соответствующими коэффициентами элемента  $\alpha$ . Если к тому же  $\beta \in A_1$ , то имеет место совпадение также и соответствующих первых  $j+1$  коэффициентов. Поэтому  $(\beta\alpha\beta^{-1})\alpha^{-1}$  имеет вид  $1 + b_{j+1}t^{j+1} + \dots$ , т. е.  $\beta\alpha\beta^{-1}\alpha^{-1} \in A_{j+1}$ , что и требовалось доказать.

3. Для завершения доказательства теоремы осталось показать, что  $D^*/A_1$  изоморфно  $K^*/Z^*$ . Определим отображение  $\varphi: D^* \rightarrow K^*$  следующим образом. Если  $\alpha$  — произвольный элемент из  $D^*$  и  $a_m$  — первый коэффициент элемента  $\alpha$ , то  $\alpha\varphi = a_m$ . Легко видеть, что отображение  $\varphi$  является гомоморфизмом группы  $D^*$  на группу  $K^*$ . Ядро  $N$  этого гомоморфизма состоит из всех элементов из  $D^*$ , у которых первый коэффициент равен 1. Таким образом,  $N \subseteq A_1$ . Следовательно, гомоморфизм  $\varphi$  индуцирует гомоморфизм группы  $A_1$  на  $Z^*$  с тем же ядром  $N$ . Итак,  $D^*/N \simeq K^*$ ,  $A_1/N \simeq Z^*$ . Отсюда  $(D^*/N)/(A_1/N) \simeq K^*/Z^*$ , т. е.  $D^*/A_1 \simeq K^*/Z^*$ . Теорема доказана.

**З а м е ч а н и е 1.** Каждый нормальный делитель  $A_j$ ,  $j = 1, 2, \dots$ , группы  $D^*$  является  $ZD$ -группой, т. е.  $A_j$  обладает убывающим центральным рядом. В частности,  $A_j$  является  $RK$ -группой и, тем более,  $RN$ -группой, т. е.  $A_j$  обладает разрешимой нормальной системой. Однако  $A_j$  не содержится в центре  $C^*$ . Ясно, что в фактор-группе  $D^*/C^*$  существуют нетривиальные нормальные делители  $A_j/C^*$ , являющиеся  $RN$ -группами ( $RK$ -группами,  $ZD$ -группами).

**З а м е ч а н и е 2.** Из первичности фактор-группы  $K^*/Z^*$  (см. (1)) вытекает, что  $A_1$  является первичным нормальным делителем группы  $D^*$ . Таким образом, для мультипликативной группы тела центр не обязательно является единственным первичным нормальным делителем.

**З а м е ч а н и е 3.** В (2), стр. 191, приводится пример, показывающий, что мультипликативная группа тела может содержать бесконечный убывающий инвариантный ряд. Наша теорема показывает, что такая ситуация является довольно общей.

§2. Теорема Картана — Брауэра — Хуа (см. (2), стр. 186) устанавливает, что если  $M$  — собственное подтело тела  $K$ , не содержащееся в центре  $Z$  тела  $K$ , то мультипликативная группа  $M^*$  не является нормальным делителем группы  $K^*$ . В (3,4) показано, что в этом случае группа  $M^*$  не является даже членом какого-либо конечного нормального ряда группы  $K^*$ . Здесь мы даем дальнейшее обобщение этого результата.

**Т е о р е м а 2.** Пусть  $M$  — собственное подтело тела  $K$ , не содержащееся в центре  $Z$  тела  $K$ . Тогда мультипликативная группа  $M^*$  не является членом никакого возрастающего (вообще, трансфинитного) нормального ряда группы  $K^*$ .

Как обычно, мы будем называть подгруппу  $H$  с у б и н в а р и а н т н о й в группе  $G$ , если  $H$  является членом некоторого возрастающего (вообще, трансфинитного) нормального ряда группы  $G$ . Б. И. Плоткин (5) доказал, что если  $R(G)$  — радикал группы  $G$ , то для любой субинвариантной подгруппы  $H$  группы  $G$  имеет место соотношение  $R(H) = R(G) \cap H$ . С другой стороны, автором показано (4), что для мультипликативной группы  $K^*$  тела  $K$  радикал совпадает с центром  $Z^*$ . Следовательно, если  $M^*$  субинвариантна в  $K^*$ , то центр тела  $M$  должен лежать в центре тела  $K$ . Поэтому, если  $M$  на самом деле является полем, не содержащимся в  $Z$ , то  $M^*$  не может быть субинвариантной подгруппой группы  $K^*$ . Таким образом, теорема доказана для случая, когда подтело  $M$  коммутативно.

Чтобы доказать теорему в общем случае, нам потребуются некоторые леммы. Обозначим  $V(M) = \{x \in K \mid xt = tx \text{ для всех } t \in M\}$  и  $N(M) = \{y \in K \mid y^{-1}My = M\}$ .  $V(M)$  называется централизатором подтела  $M$  в  $K$ .

**Лемма 1** (см. (2), стр. 186). Пусть  $L$  и  $M$  — подтела тела  $K$  и  $L^* \subseteq N(M)$ . Тогда либо  $L \subseteq M$ , либо  $L \subseteq V(M)$ .

**Лемма 2.** Пусть  $M$  — некоммутативное собственное подтелo тела  $K$ , а  $V(M)$  коммутативно. Тогда  $M^*$  не является субинвариантной подгруппой в  $K^*$ .

**Доказательство.** Предположим, что  $M^*$  субинвариантна и  $M^* \subseteq A_1 \subseteq A_2 \subseteq \dots, \subseteq A_\alpha \subseteq A_{\alpha+1} \subseteq \dots, \subseteq A_\gamma = K^*$  — возрастающий нормальный ряд проходящий через  $M^*$ . Покажем, что каждый член этого ряда содержится в  $N(M)$ . Это будет означать, что и  $A_\gamma = K^* \subseteq N(M)$ , т. е.  $M^*$  — нормальный делитель группы  $K^*$ , что противоречит теореме Картана — Брауэра — Хуа.

По построению,  $A_1 \subseteq V(M)$ . Предположим, что для всех  $\beta < \alpha$   $A_\beta \subseteq N(M)$ . Если  $\alpha$  — предельное трансфинитное число, то  $A_\alpha = \bigcup_{\beta < \alpha} A_\beta \subseteq N(M)$ .

Если же существует  $\alpha - 1$ , то для любого  $x \in A_\alpha$  мы имеем  $x^{-1}M^*x \subseteq x^{-1}A_{\alpha-1}x = A_{\alpha-1} \subseteq N(M)$ , т. е.  $(x^{-1}Mx)^* \subseteq N(M)$ . Ввиду леммы 1 либо  $x^{-1}Mx \subseteq M$ , либо  $x^{-1}Mx \subseteq V(M)$ . Так как  $V(M)$  коммутативно, а  $M$  некоммутативно, что  $x^{-1}Mx \not\subseteq V(M)$ . Следовательно,  $x^{-1}Mx \subseteq M$  для любого  $x \in A_\alpha$ . Поскольку  $A_\alpha$  является группой,  $x^{-1}Mx = M$  для любого  $x \in A_\alpha$ , т. е.  $A_\alpha \subseteq N(M)$ . Лемма доказана.

Заметим, что если  $V(M) \subseteq M$ , то  $V(M)$  коммутативно. Таким образом, мы имеем:

**Следствие.** Пусть  $M$  — некоммутативное собственное подтелo тела  $K$  и  $V(M) \subseteq M$ . Тогда  $M^*$  не является субинвариантной подгруппой в  $K^*$ .

Сформулируем еще одну лемму, которая может быть проверена.

**Лемма 3.** Пусть  $M$  — подтелo тела  $K$  и предположим, что существует элемент  $a \in V(M)$ ,  $a \notin M$ . Пусть  $\Delta$  — минимальное подтелo, содержащее  $a$  и  $M$ . Тогда централизатор подтела  $M$  в  $\Delta$  совпадает с центром тела  $\Delta$  и, следовательно, коммутативен.

**Доказательство теоремы 2.** Мы уже доказали теорему для случая, когда  $M$  коммутативно. Пусть  $M$  — некоммутативное собственное подтелo тела  $K$ . Предположим, что  $M$  субинвариантна в  $K^*$ . В силу следствия из леммы 2,  $V(M)$  не содержится в  $M$ . Пусть  $a \in V(M)$ ,  $a \notin M$ , и  $\Delta$  — минимальное подтелo тела  $K$ , содержащее  $M$  и  $a$ . Тогда  $M$  является собственным подтелом тела  $\Delta$  и, по лемме 3, централизатор подтела  $M$  в  $\Delta$  коммутативен. По лемме 2,  $M^*$  не является субинвариантной подгруппой в группе  $\Delta^*$ . Но  $M^*$ , будучи субинвариантной в  $K^*$ , должна быть субинвариантной в каждой подгруппе группы  $K^*$ , содержащей  $M^*$ . Это противоречие доказывает теорему.

Выражаю глубокую благодарность проф. А. Г. Курошу за руководство работой.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

[Поступило  
20 X 1960]

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> М. Ш. Хузурбазар, ДАН, 131, № 6 (1960). <sup>2</sup> N. Jacobson, Am. Math. Soc. Coll. Publ., 37 (1956). <sup>3</sup> E. Schenkman, Proc. Am. Math. Soc., 9, № 2 (1958). <sup>4</sup> E. Schenkman, W. R. Scott, Proc. Am. Math. Soc., 11, № 3 (1960). <sup>5</sup> Б. И. Плоткин, Тр. Моск. матем. общ., 6, 299 (1957).

И. А. ШИШМАРЕВ

РАВНОМЕРНЫЕ ОЦЕНКИ ПРОИЗВОДНЫХ РЕШЕНИЙ ЗАДАЧИ  
ДИРИХЛЕ И ЗАДАЧИ НА СОБСТВЕННЫЕ ФУНКЦИИ  
ДЛЯ ОПЕРАТОРА

$$Lu = \operatorname{div}(p(x) \operatorname{grad} u) + q(x) \cdot u$$

С РАЗРЫВНЫМИ КОЭФФИЦИЕНТАМИ

(Представлено академиком И. Г. Петровским 14 X 1960)

В настоящей заметке установлены равномерные оценки производных любого порядка и их коэффициентов Гельдера решений задачи Дирихле и задачи на собственные функции для оператора  $Lu = \operatorname{div}(p(x) \operatorname{grad} u) + q(x) \cdot u$  с разрывными коэффициентами.

1. Пусть заданы некоторая открытая  $N$ -мерная область  $g$  с граничным многообразием  $\Gamma_2$  и внутри нее  $(N-1)$ -мерная геометрически замкнутая поверхность  $\Gamma_1$ , разбивающая область  $g$  на подобласти  $g_1$  и  $g_2$ .

Рассмотрим в замкнутой области  $(g_1 + \Gamma_2)$  следующую задачу Дирихле:

$$\begin{aligned} L_1 u &= f_1 \quad \text{в области } g_1, \\ L_2 u &= f_2 \quad \text{в области } g_2, \\ [u] |_{\Gamma_1} &= \varphi, \quad \left[ \frac{\partial u}{\partial \nu} \right] |_{\Gamma_1} = \psi, \quad u |_{\Gamma_2} = \chi. \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь

$$L_l u = \operatorname{div}(p_l(x) \operatorname{grad} u) + q_l(x) \cdot u \quad (2)$$

оператор эллиптического типа, заданный в области  $g_l$  ( $l = 1, 2$ ),  $p_l > 0$ ,

$$q_l \leq 0 \quad \text{в } g_l; \quad [u] |_{\Gamma_1} \equiv u |_{x \rightarrow \Gamma_1 - 0} - u |_{x \rightarrow \Gamma_1 + 0}; \quad \left[ \frac{\partial u}{\partial \nu} \right] |_{\Gamma_1} = \frac{\partial u}{\partial \nu_1} |_{x \rightarrow \Gamma_1 - 0} + \frac{\partial u}{\partial \nu_2} |_{x \rightarrow \Gamma_1 + 0},$$

где  $\frac{\partial}{\partial \nu_l}$  означает производную по направлению ко нормали, равную

$p_l \frac{\partial}{\partial n_l}$  ( $n_l$  — внешняя нормаль для области  $g_l$ ), а значки  $\Gamma_1 - 0$  и  $\Gamma_1 + 0$

означают, что берутся предельные значения соответственно с внутренней и с внешней стороны поверхности  $\Gamma_1$  по отношению к области  $g_l$ .

**О п р е д е л е н и е.** Назовем классическим решением задачи (1) такую функцию  $u(x)$ , которая удовлетворяет следующим требованиям: 1)  $u(x) \in C^{(0)}$  в каждой из замкнутых областей  $(g_1 + \Gamma_1)$  и  $(g_2 + \Gamma_1 + \Gamma_2)$ ; 2)  $u(x) \in C^{(1)}$  в областях  $(g_1 + \Gamma_1)$  и  $(g_2 + \Gamma_1)$ ; 3)  $u(x) \in C^{(2)}$  в открытых областях  $g_1$  и  $g_2$ ; 4)  $u(x)$  удовлетворяет всем условиям задачи (1) в обычном классическом смысле.

**Т е о р е м а 1.** Пусть граничные многообразия  $\Gamma_1$  и  $\Gamma_2$  принадлежат классу\*  $A^{(n, \mu)}$ , коэффициенты операторов  $L_1$  и  $L_2$  и функции  $f_1$ ,  $f_2$ ,  $\varphi$ ,  $\psi$  и  $\chi$  удовлетворяют требованиям:  $p_l \in C^{(n, \mu)}$ ,  $q_l \in C^{(n-2, \mu)}$ ,  $f_l \in C^{(n-2, \mu)}$  в замк-

\* Классы  $A^{(n, \mu)}$  и  $C^{(n, \mu)}$  определены в (1), стр. 10.



нотой области  $(g_1 + \Gamma_1)$ ;  $p_2 \in C^{(n, \mu)}$ ,  $q_2 \in C^{(n-2, \mu)}$ ,  $f_2 \in C^{(n-2, \mu)}$  в замкнутой области  $(g_2 + \Gamma_1 + \Gamma_2)$ ;  $\varphi \in C^{(n, \mu)}$  и  $\psi \in C^{(n-1, \mu)}$  на поверхности  $\Gamma_1$ ;  $\chi \in C^{(n, \mu)}$  на поверхности  $\Gamma_2$  ( $n \geq 2$ ).

Тогда существует единственное классическое решение задачи (1) — функция  $u(x)$ ;  $u(x)$  принадлежит классу  $C^{(n, \mu)}$  в каждой из замкнутых областей  $(g_1 + \Gamma_1)$  и  $(g_2 + \Gamma_1 + \Gamma_2)$  и в этих областях справедлива оценка\*

$$u^{(n, \mu)} = O \left( F^{(0)} + \varphi^{(0)} + \psi^{(0)} + \chi^{(0)} + \sum_{i=1}^n \psi^{(i-1, \mu)} + \sum_{i=0}^n \varphi^{(i, \mu)} + \right. \\ \left. + \sum_{i=0}^n \chi^{(i, \mu)} + \sum_{i=2}^n F^{(i-2, \mu)} \right). \quad (3)$$

Константа, входящая в оценку  $O$ , зависит от коэффициентов операторов  $L_1$  и  $L_2$  и вида областей  $g_1$  и  $g_2$ .

Для функций, принадлежащих классу  $C^{(n, \mu)}$ , известна оценка (см. (1), стр. 137)

$$u^{(n)} = O \{ [u^{(n, \mu)}]^{n+\mu} [u^{(0)}]^{n+\mu} + u^{(0)} \}. \quad (4)$$

Опираясь на формулы (3) и (4) и оценку  $u^{(0)}$ , полученную в (2), легко оцениваем  $u^{(n)}$ .

**З а м е ч а н и е 1.** Оценки  $u^{(n, \mu)}$  и  $u^{(n)}$  равномерны относительно операторов  $L_l$  с равномерно ограниченными значениями величин  $1/p_l$ ,  $p_l^{(n, \mu)}$ ,  $q_l^{(n-2, \mu)}$ ,  $p_l^{(0)}$ ,  $q_l^{(0)}$  ( $l = 1, 2$ ).

**З а м е ч а н и е 2.** Теорема 1 без труда переносится на случай, когда оператор  $L$  имеет вид  $L_l u = \operatorname{div} (p_l(x) \operatorname{grad} u) + \sum_{i=1}^N b_{li}(x) \frac{\partial u}{\partial x_i} + q_l(x) u$

2. Доказательство теоремы 1 проводится следующим образом. Используя доказанную в работе (3) теорему существования, представим решение задачи (1) в виде суммы трех функций  $u = v_1 + v_2 + w$ . Функции  $v_1$  и  $v_2$  являются решениями двух обычных задач Дирихле, в силу чего для их оценки могут быть использованы известные результаты Шаудера и Каччополи (см. (1)), а  $w(x)$  представляет собой решение следующей задачи с разрывными коэффициентами:

$$\begin{aligned} \tilde{L}w &= 0 & \text{в области } g_1, \\ \Delta w &= 0 & \text{в области } g_2, \\ [w]_{\Gamma_1} &= 0, & \left[ \frac{\partial w}{\partial \nu} \right]_{\Gamma_1} = \theta, \quad w|_{\Gamma_2} = 0. \end{aligned} \quad (5)$$

Здесь  $\Delta$  — оператор Лапласа,  $\tilde{L} = \sum_{i=1}^N \frac{\partial}{\partial x_i} \left( \frac{p_1}{p_2} \frac{\partial}{\partial x_i} \right) + \frac{q_1}{p_2}$  (коэффициент  $p_2(x)$  продолжаем на всю замкнутую область  $(g + \Gamma_2)$  с сохранением принадлежности к классу  $C^{(n, \mu)}$ , что возможно в силу известных результатов Жевре, см. (1), стр. 52).

Обозначим через  $F(x, y)$  функцию Грина задачи Дирихле для оператора Лапласа в замкнутой области  $(g + \Gamma_2)$ . Определим функцию  $\tilde{F}(x, y)$  с по-

\* Если  $z(x)$  — некоторая функция, определенная в области  $T$  и принадлежащая в ней классу  $C^{(n, \mu)}$ , то через  $z^{(k)}$  будем обозначать сумму максимумов модулей всех производных порядка  $k$  ( $k \leq n$ ), а через  $z^{(h, \mu)}$  — сумму коэффициентов Гельдера (взятых для показателя  $\mu$ ) этих производных.

мощью равенства

$$\tilde{F}(x, y) = F(x, y) + \int_{g_1} F(x, t) \frac{p_2(t)}{p_1(t)} \tilde{L}_t F(t, y) dt. \quad (6)$$

Будем искать решение задачи (5) в виде суммы объемного потенциала и потенциала простого слоя

$$w(x) = \int_{g_1} F(x, y) \mu(y) dy + \int_{\Gamma_1} \tilde{F}(x, s) v(s) ds \quad (7)$$

с неизвестными функциями  $\mu$  и  $v$ . Подставляя (7) в (5), приходим к следующей системе интегральных уравнений:

$$\begin{aligned} \mu(x) - \int_{g_1} K_{11}(x, y) \mu(y) dy - \int_{\Gamma_1} K_{12}(x, s) v(s) ds &= 0, \\ v(s) - \int_{g_1} K_{21}(s, y) \mu(y) dy - \int_{\Gamma_1} K_{22}(s, s_1) v(s_1) ds_1 &= \theta(s). \end{aligned} \quad (8)$$

Формулы (7) и (8) дают возможность оценить функцию  $w(x)$  с помощью известных теорем теории потенциала (4).

3. Рассмотрим задачу на собственные функции для оператора  $Lu = \operatorname{div}(p(x) \operatorname{grad} u) + q(x) \cdot u$  с разрывными коэффициентами

$$\begin{aligned} L_1 u + \lambda u &= 0 \quad \text{в области } g_1, \\ L_2 u + \lambda u &= 0 \quad \text{в области } g_2, \\ [u]_{\Gamma_1} &= 0, \quad \left[ \frac{\partial u}{\partial \nu} \right]_{\Gamma_1} = 0, \quad u|_{\Gamma_2} = 0. \end{aligned} \quad (9)$$

Опираясь на теорему 1 и установленную в (3) оценку собственных функций задачи (9), приходим к следующей теореме.

**Теорема 2.** Если поверхности  $\Gamma_1$  и  $\Gamma_2$  принадлежат классу  $A^{(n, \nu)}$ , а коэффициенты операторов  $L_1$  и  $L_2$  удовлетворяют условиям:  $p_1 \in C^{(n, \nu)}$ ,  $q_1 \in C^{(n-2, \nu)}$  в замкнутой области  $(g_1 \cup \Gamma_1)$ ;  $p_2 \in C^{(n, \nu)}$ ,  $q_2 \in C^{(n-2, \nu)}$  в замкнутой области  $(g_2 \cup \Gamma_1 \cup \Gamma_2)$ , то собственные функции задачи (9) принадлежат классу  $C^{(n, \nu)}$  в каждой из замкнутых областей  $(g_1 \cup \Gamma_1)$  и  $(g_2 \cup \Gamma_1 \cup \Gamma_2)$  и для них справедливы равномерные в замкнутой области  $(g \cup \Gamma_2)$  оценки

$$u_l^{(k)} = O(\lambda_l^{\frac{N}{4} + \frac{k}{2}}), \quad u_l^{(k, \nu)} = O(\lambda_l^{\frac{N}{4} + \frac{k}{2} + \frac{\nu}{2}}) \quad (10)$$

( $l$  — номер собственной функции).

**З а м е ч а н и е 3.** Теоремы 1 и 2 справедливы и в том случае, когда внутри поверхности  $\Gamma_2$  лежат  $m$  поверхностей разрыва коэффициентов.

Пользуюсь случаем выразить благодарность В. А. Ильину за внимание к работе и участникам семинара, руководимого А. Н. Тихоновым, за полезное обсуждение результатов.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
13 X 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> К. Миранда, Уравнения с частными производными эллиптического типа, ИЛ, 1957. <sup>2</sup> И. А. Шишмарев, ДАН, 131, № 2 (1960). <sup>3</sup> В. А. Ильин, И. А. Шишмарев, ДАН, 135, № 4 (1960). <sup>4</sup> И. Н. Гюнтер, Теория потенциала, 1953.

И. А. ЧАРНЫЙ, [Д. С. ВИЛЬКЕР], Б. И. МИТЕЛЬМАН и Г. Д. РОЗЕНБЕРГ

## О ДВУХФАЗНЫХ СВЕРХЗВУКОВЫХ ПОТОКАХ

*(Представлено академиком П. Я. Кочинной 10 VI 1960)*

Как известно, температура стенки, обтекаемой сверхзвуковым потоком газа, при  $Pt \approx 1$  мало отличается от температуры торможения потока.

Можно, однако, предположить, что при введении в сверхзвуковой газовой поток жидкости с температурой замерзания значительно большей, чем температура газа, образуется двухфазный поток, состоящий из газа и частиц замерзшей жидкости. Температура стенки, омываемой таким потоком, может быть существенно ниже температуры торможения газа.

Для проверки этого предположения в лаборатории гидромеханики Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова был проведен эксперимент. На срезе сопла Лаваля в сверхзвуковой поток воздуха ( $M = 1,2$  и  $M = 3,0$ ) вводилась вода. Температура торможения воздуха и температура воды были равны  $15^\circ$ . Весовые расходы воздуха и воды были равны соответственно 0,12 и 0,02 кг/сек. Через 8—12 сек. после начала истечения стальной стержень, установленный в потоке, покрывался коркой льда, прочно связанной со стержнем. Скорость образования ледяной корки, ее толщина и прочность сцепления с поверхностью стержня тем больше, чем выше скорость потока.

Описанное явление, по-видимому, может быть использовано в технике для получения холода на высоконапорных газовых скважинах и магистральных газопроводах, а также для охлаждения омываемых потоком газа поверхностей.

Количественная теория явления будет дана в другой работе.

Московский институт нефтехимической  
и газовой промышленности  
им. И. М. Губкина

Поступило  
9 VI 1960



Ю. Н. ПАРИЙСКИЙ

ОСОБЕННОСТИ РАДИОИЗЛУЧЕНИЯ NGC 4486

(Представлено академиком В. А. Амбарцумяном 28 IX 1960)

В декабре 1959 г. на большом пулковском радиотелескопе проводились наблюдения радиоизлучения Девы-А (NGC 4486; М 87) на волне 9,4 см. Эти наблюдения показали, что угловые размеры радиоисточника на волне 9,4 см, по-видимому, существенно меньше размеров, определенных Миллсом на волне  $\lambda 3,5$  м<sup>(1)</sup>. Для подтверждения этого эффекта в феврале 1960 г. наблюдения Девы-А были возобновлены. Использовался более чувствительный радиометр прямого усиления на волне  $\lambda 8,7$  см на трех ЛВВ. Регистрация сигнала производилась с постоянной времени 6'', при которой чувствительность радиометра была не хуже 0°,15 К. Образец записи приведен на рис. 1.

Осредненная по нескольким наблюдениям запись показала, что в пределах ошибок измерений полуширина записи равна полуширине теоретической диаграммы направленности антенны. Отсюда можно было заключить, что угловые размеры источника радиоизлучения по прямому восхождению не превышают 1', в то время как по интерферометрическим наблюдениям на метровых волнах размер источника в этом направлении равен 6'. К сожалению, измерения угловых размеров Девы-А, проведенные в 1951—1952 гг. Миллсом, единственные до сих пор.

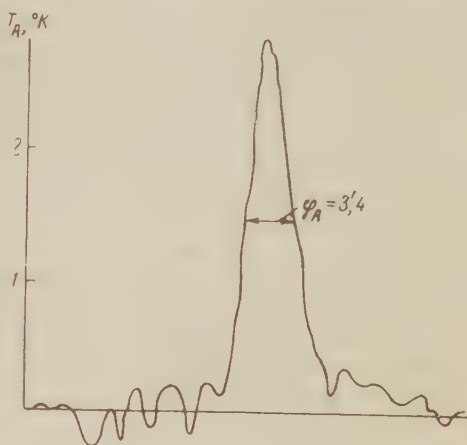


Рис. 1

Эти измерения проводились на двухэлементном интерферометре с переменной базой, причем регистрировались только амплитуды спектра распределения радиояркости. Поэтому интерпретация записей существенно зависела от принимаемой модели радиоисточника. В 1955 г. Смит обнаружил протяженную корону, окружающую центральный радиоисточник. По сообщению Миллса на симпозиуме по радиоастрономии в Париже в 1958 г., эта корона имеет асимметричную форму, она сильно вытянута к западу в направлении выброса, наблюдающегося в оптической области спектра; линейные размеры короны около 100 кпс, поток радиоизлучения составляет 20% от потока радиоизлучения источника в целом. Используя эти данные о короне NGC 4486, мы построили ожидаемый спектр распределения радиояркости, считая, что центральный источник точечный. Сравнение ожидаемого спектра с наблюдениями Миллса показало, что на метровых волнах угловые размеры центрального радиоисточника не менее 5', причем поток радиоизлучения от центральной конденсации значительно больше потока от короны. Таким образом, мы приходим к заключению, что распределение

радиояркости по радиоисточнику Девы-А весьма существенно зависит от длины волны. Угловые размеры центрального источника на сантиметровых волнах по крайней мере в 5 раз меньше, чем на метровых волнах. По результатам интерферометрических наблюдений в Нанси (Франция), любезно сообщенным автору Хидманом, угловые размеры Девы-А на волне  $\lambda$  21 см не превышают 1,5.

Такая сильная зависимость размеров от частоты не наблюдалась ранее ни для какого радиоисточника, поэтому крайне желательно повторить измерения на метровых волнах.

Фундаментальным является вопрос о том, связано ли радиоизлучение с центром галактики или с выбросом. Для его решения проведены точные измерения координат центра тяжести радиоизлучения на  $\lambda$  8,7 см \*. Для исключения возможных ошибок эти измерения проводились при неподвижной антенне, причем последовательно определялись моменты прохождения через диаграмму антенны радиоисточника и Луны в тот день, когда склонение Луны было равно склонению радиоисточника. Предварительные наблюдения распределения радиояркости по диску Луны на волне  $\lambda$  8,7 см показали, что на этой волне асимметрия, связанная с фазовым циклом Луны, несущественна. Таким образом была определена разность прямых восхождений центра диска Луны и радиоисточника.

Координаты радиоисточника оказались равными:  $\alpha_{1950,0} = 12^h 28^m 15^s \pm 1^s$ , т. е. радиоизлучение исходит из области, отстоящей на  $45'' \pm 15''$  к западу от центра сферической галактики в сторону выброса. Дальнейшее уточнение координат, планируемое в Главной астрономической обсерватории АН СССР, позволит выяснить, расположен ли радиоисточник в выбросе или смещен еще далее от центра галактики к западу. Если положить, что сантиметровое радиоизлучение исходит из выброса, то оно должно быть поляризовано, так как средняя поляризация непрерывного излучения в выбросе в оптическом диапазоне волн не менее 10%. Однако наблюдения на волне  $\lambda$  10 см показали, что поляризация не превышает 3% (<sup>2</sup>). Отсутствие заметной поляризации в радиодиапазоне можно интерпретировать как деполяризующее действие эффекта Фарадея. Оценку напряженности магнитного поля можно провести из энергетических соображений; она оказывается около  $10^{-3}$  гаусс. Поэтому достаточно электронной плотности в выбросе  $10^{-2}$  см<sup>-3</sup> для замытия поляризации на расстоянии 100 пс (размер выброса по лучу зрения). Это дает минимальное значение массы ионизированного газа в выбросе  $M \geq 10^4 M_{\odot}$ .

Главная астрономическая обсерватория  
Академии наук СССР

Поступило  
18 IX 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> B. Y. Mills, Nature, **170**, 1063 (1952). <sup>2</sup> C. H. Mayer, R. M. Sloanaker, Astr. J., **64**, № 1273, 340 (1959).

\* Измерения координат производились совместно с О. Н. Шиврисом и В. Прасоловой.

Б. Т. ВАВИЛОВ

# К ВОПРОСУ ОБ УГЛОВЫМ РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ В МНОЖЕСТВЕННЫХ ПРОЦЕССАХ

(Представлено академиком В. А. Леонтовичем 12 X 1960)

Для анализа углового распределения мезонов, возникающих при столкновении двух нуклонов с очень высокой энергией, мы применяем развитый в <sup>(1)</sup> метод построения системы зацепляющихся уравнений для матрицы  $V^{ij, nm, kl}$ , описывающей переход из начального состояния  $ink\rangle$  с  $i$  бозонами,  $n$  фермионами и  $k$  антифермионами в конечное состояние  $jml\rangle$ .

Будем исходить из скалярного мезон-нуклонного взаимодействия. Рассмотрим модель, в которой антифермионы как в конечных, так и в виртуальных состояниях отсутствуют, т. е. мезоны взаимодействуют между собой только вследствие рассеяния на реальном нуклоне. Анализ такой модели может быть полезен для выяснения, является ли отклонение углового распределения от изотропного следствием только мезон-мезонного взаимодействия или оно существует и при пренебрежении последним. Запишем систему зацепляющихся уравнений для матрицы  $V^{0n, 22, 00}$  графически в виде

$$i \frac{\delta}{\delta \sigma} \begin{array}{c} n \\ \text{[Diagram: box with } n \text{ incoming lines from top, } n-1 \text{ outgoing lines to top, and } n \text{ incoming lines from bottom]} \end{array} = g \begin{array}{c} n-1 \\ \text{[Diagram: box with } n-1 \text{ incoming lines from top, } n-2 \text{ outgoing lines to top, and } n-1 \text{ incoming lines from bottom]} \end{array} + g \begin{array}{c} n \\ \text{[Diagram: box with } n \text{ incoming lines from top, } n-1 \text{ outgoing lines to top, and } n-1 \text{ incoming lines from bottom]} \end{array} + g \frac{\delta}{\delta i} \begin{array}{c} n \\ \text{[Diagram: box with } n \text{ incoming lines from top, } n-1 \text{ outgoing lines to top, and } n \text{ incoming lines from bottom]} \end{array} \quad (1)$$

$$i \frac{\delta}{\delta \sigma} \begin{array}{c} n \\ \text{[Diagram: box with } n \text{ incoming lines from top, } n-1 \text{ outgoing lines to top, and } n \text{ incoming lines from bottom]} \end{array} = g \begin{array}{c} n-1 \\ \text{[Diagram: box with } n-1 \text{ incoming lines from top, } n-2 \text{ outgoing lines to top, and } n-1 \text{ incoming lines from bottom]} \end{array} \quad (2)$$

где прямоугольник с  $m$  входящими и  $m$  выходящими нуклонными концами  $n$  выходящими мезонными концами есть графическое представление оператора  $V^{0n, mm, 00}$ . Система (1) — (2) включает в себя бесконечное число уравнений. Ее точное решение не соответствует никакому конечному приближению по теории возмущений и по существу эквивалентно суммированию бесконечного числа неприводимых «лестничных» диаграмм, число внутренних мезонных линий в которых меняется в пределах от 1 до бесконечности.

В дальнейшем будем предполагать  $n \gg 1$ , что, очевидно, соответствует случаю очень высоких энергий. Кроме того, как и в <sup>(1)</sup>, мы будем использовать  $S$ -численные фермионные функции распространения (приближение



Блоха — Нордсика) <sup>(2)</sup> \*

$$S^c(p) = i(2\pi)^{-4} (ap - m)^{-1}, \quad (3)$$

где  $p$  — 4-импульс,  $m$  — масса нуклона,  $a$  — 4-вектор, удовлетворяющий условию  $a^2 = 1$ .

Решение (1) — (2) ищем в виде

$$V^{0n, 22, 00}[\varphi, \varphi_0] = \int_{\sigma_0}^{\sigma} d^4\xi \sum_{\text{ИМП}} \bar{u}(p_1) \bar{u}(p_2) u(q_1) u(q_2) \prod_{\alpha=1}^n \varphi^{(+)}(k_\alpha) Q_n \times \\ \times \exp \left\{ i\xi \left( p_1 + p_2 - q_1 - q_2 + \sum_{\alpha=1}^n k_\alpha \right) \right\}, \quad (4)$$

$$V^{0n, 11, 00}[\varphi, \varphi_0] = \int_{\sigma_0}^{\sigma} d^4\xi \sum_{\text{ИМП}} u(p) u(q) \prod_{\alpha=1}^n \varphi^{(-)}(k_\alpha) B_n \exp \left\{ i\xi \left( p - q - \sum_{\alpha=1}^n k_\alpha \right) \right\}. \quad (5)$$

Предполагаем, что имеет место симметрия вперед — назад, и, следовательно, при  $n \rightarrow \infty$  в системе центра масс (Ц-системе)  $\sum_{\alpha=1}^n k_\alpha = 0$ , где  $k_\alpha$  — импульс  $\alpha$ -го мезона. Тогда в Ц-системе  $Q_n$  является функцией начальной энергии нуклонов  $E$ , коэффициента неупругости  $\gamma$  и импульсов мезонов  $k_i$  ( $i = 1, 2, \dots, n$ ). Подставляя (4) и (5) в (1) и (2), получаем для  $Q_n$  и  $B_n$  уравнения

$$P(k_1, k_2, \dots, k_n) \left\{ Q_n(E, \gamma; k_1, \dots, k_n) - (2\pi)^4 \frac{g}{2i} [S^c(p_1 + k_n) + S^c(p_2 + k_n)] \right. \\ \times Q_{n-1}(E, \gamma; k_1, \dots, k_{n-1}) - (2\pi)^8 g^2 Q_n(E, \gamma; k_1, \dots, k_n) \times \\ \left. \int d^4k P(p_1, p_2) [S^c(p_1 - k) D^c(k) S^c(p_2 - k)] \right\} = \\ = \frac{(2\pi)^4}{4i} g n P(q_1, q_2) P(p_1, p_2) P(k_1, \dots, k_n) \times \\ \times [D^c(q_2 - p_2) B_{n+1}(q_1, p_1, k_1, \dots, k_n, q_2 - p_2)], \quad (6)$$

$$B_n(q, p, k_1, \dots, k_n) = (2\pi)^4 \frac{g}{in!} P(k_1, \dots, k_n) \times \\ \times [S^c(p + k_n) B_{n-1}(q, p + k_n, k_1, \dots, k_{n-1})], \quad (7)$$

где  $P(k_1, \dots, k_n)$  — оператор суммирования по всевозможным  $n!$  перестановкам индексов  $(1, 2, \dots, n)$ ;  $E_{p_i} = E(1 - \gamma)$ ,  $p_i \simeq E(1 - \gamma)e$ , а  $e$  — единичный вектор, определяющий ориентацию  $p_i^{**}$ . В силу условия  $\sum_{\alpha=1}^n k_\alpha = 0$ ,

очевидно,  $E_{p_2} = E_{p_1}$ ,  $p_2 = -p_1$ .

Совместное решение (6) и (7) приводит к следующему результату:

$$Q_n = \frac{g^{n+2}}{2n!} f_n(g; E, \gamma) P(p_1, p_2) \times \\ \times \sum_{l=0}^n P\left(\frac{k_1 \dots k_l}{k_{l+1} \dots k_n}\right) \prod_{j=1}^l \left[ a\left(p_1 - \sum_{\alpha=1}^j k_\alpha\right) - m \right]^{-1} \cdot \prod_{i=l+1}^n \left[ a\left(p_2 + \sum_{\alpha=1}^i k_\alpha\right) - m \right]^{-1}, \quad (8)$$

\* Система единиц выбирается так, что  $\hbar = c = 1$ .

\*\* Здесь предполагается, что энергия нуклонов в конечном состоянии остается ультрарелятивистской, так что массами покоя по сравнению с кинетической энергией можно пренебречь.

где  $P\left(\frac{k_1 \dots k_l}{k_{l+1} \dots k_n}\right)$  — оператор суммирования по всем  $\frac{n!}{l!(n-l)!}$  разбиениям совокупности  $(k_1 \dots k_n)$  на  $(k_1 \dots k_l)$  и  $(k_{l+1} \dots k_n)$  с одновременной симметризацией внутри последних, а  $f_n(g; E, \gamma)$  удовлетворяет уравнению

$$\left\{1 - \frac{ig^2}{(2\pi)^4} \int d^4k P(p_1, p_2) [a(p_1 - k) - m]^{-1} (k^2 - \mu^2)^{-1} [a(p_2 + k) - m]^{-1}\right\} \times \\ f_n(g; E, \gamma) = f_{n-1}(g; E, \gamma) - (2\pi)^4 \frac{g}{i} n P(q_1, q_2) P(p_1, p_2) \times \\ \times [D^c(p_1 - q_1) - D^c(p_2 - q_2)]. \quad (9)$$

Поскольку импульсы  $k_x$  в (9) не фигурируют, угловое распределение мезонов полностью описывается суммой произведений, входящей в формулу (8). Легко видеть, что (8) не обладает сферической симметрией, т. е. угловое распределение неизотропно.

Обозначая вероятность разлета мезонов симметрично вперед — назад  $W_n(0; \pi)$ , а вероятность распределения импульсов мезонов в плоскости, перпендикулярной к  $p_1$  и проходящей через центр масс,  $W_n(\pi/2)$ , получаем

$$\eta = \frac{W_n(\pi/2)}{W_n(0; \pi)} = \prod_{l=1}^n \left[ 1 - \frac{(\alpha_0^2 E^2 - m^2)^{1/2} \sum_{\alpha=1}^l |k_\alpha|}{\alpha_0 E \sum_{\alpha=1}^l \omega_\alpha} \right]^2, \quad (10)$$

где  $\alpha_0 = 1 - \gamma$ .

Таким образом, даже без учета  $\pi$  —  $\pi$ -взаимодействия теория приводит к отличному от изотропного угловому распределению в Ц-системе с максимумами, соответствующими разлету симметрично вперед и назад. Распределение становится близким к изотропному только для очень медленных мезонов, когда  $|k_\alpha| \rightarrow 0$ .

Сопоставляя приведенные выше рассуждения с теорией «стряхивания» (3), приходим к выводу, что изотропия, полученная в (3), видимо, является следствием предположения, что между процессами взаимодействия нет существенной интерференции и отсутствует эффект отдачи излучения на источник. Введение в рассмотрение антинуклонов сильно затрудняет решение полной системы уравнений для матрицы  $V^{(0n, 22, 00)}$ . Один из других способов учета  $\pi$  —  $\pi$ -взаимодействия состоит во введении в гамильтониан взаимодействия члена  $\lambda \varphi^4$ . Предварительные грубые оценки показали, что при учете этого члена угловое распределение несколько изменится, хотя и останется анизотропным.

Выражаю благодарность В. И. Григорьеву за полезные дискуссии.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
10 X 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Б. Т. Вавилов, В. И. Григорьев, ЖЭТФ, 39, 3 (9), 794 (1960).  
<sup>2</sup> Н. Н. Боголюбов, Д. В. Ширков. Введение в теорию квантованных полей, М., 1957. <sup>3</sup> Н. W. Lewis, I. R. Oppenheimer, S. A. Wouthuysen, Phys. Rev., 73, 127 (1948). <sup>4</sup> Тр. Международн. конф. по космическим лучам, Изд. АН СССР, 1960.

А. А. ВОРОБЬЕВ, академик АН УССР А. П. КОМАР и В. А. КОРОЛЕВ

## О ВОЗМОЖНОСТИ УМЕНЬШЕНИЯ ВЕЛИЧИНЫ ФЛУКТУАЦИЙ ИОНИЗАЦИИ В ГАЗАХ

Как известно, величина флуктуаций ионизации, производимой ионизирующими частицами, определяет предел разрешающей способности в ионизационных методах измерения ядерных частиц. В теоретической работе Фано <sup>(1)</sup> получено следующее выражение для среднеквадратичной флуктуации  $\delta_N$  числа пар ионов  $N$  при фиксированной энергии ионизующих частиц, образующих в среднем  $N_0$  пар ионов:

$$\delta_N^2 = \frac{(N - N_0)^2}{N_0^2} = \frac{F}{N_0} \quad (1)$$

Аналитическое выражение для коэффициента  $F$  будет приведено ниже. По оценке Фано, для случая ионизации в газах  $F = 0,3 \div 0,5$ . Проведенные нами недавно измерения величины флуктуаций ионизации в аргоне показали, что  $F = 0,22$ . Это означает, что, например, предельное значение полуширины  $\alpha$ -линии в ионизационном  $\alpha$ -спектрометре составляет 14 кэВ при энергии  $E_\alpha = 6,0$  МэВ.

Анализируя результаты расчетов Фано, можно показать, что величина флуктуаций ионизации в основном определяется перераспределением числа ионизованных и возбужденных атомов. Общее же их количество, по-видимому, флуктуирует значительно меньше. Это приводит к идее о необходимости регистрации в ионизационном спектрометре именно суммы ионизованных и возбужденных атомов, что может быть осуществлено, например, следующим образом. Известно, что в атомах благородных газов нижний уровень возбуждения является метастабильным и что при столкновении таких возбужденных атомов с молекулами примеси, потенциал ионизации которых меньше энергии метастабильного состояния, происходит ионизация этих молекул (дополнительная ионизация) <sup>(2)</sup>. Очевидно, что если вероятность дополнительной ионизации велика, то величина суммарной ионизации, регистрируемой в спектрометре, будет равна сумме первично ионизованных и возбужденных атомов.

Величина флуктуаций суммарной ионизации. При вычислении величины флуктуаций суммарной ионизации мы воспользуемся методом, развитым Фано <sup>(1)</sup>. Полностью повторяя рассуждения Фано, можно получить следующее выражение для относительной среднеквадратичной флуктуации  $\delta_J$  суммарной ионизации  $J$ :

$$\delta_J^2 = \frac{(J - \bar{J})^2}{\bar{J}^2} = \frac{\bar{N}^I}{\bar{J}^2} \left( n_k - \frac{E_k}{W} \right)^2, \quad (2)$$

где  $n_k$  — число пар ионов, образованных в  $k$ -м столкновении, сопровождаемом потерей ионизующей частицей энергии  $E_k$ ;  $\bar{J}$  — средняя величина суммарной ионизации ( $\sim$  числу пар ионов);  $W = E_\alpha / \bar{J}$  — средняя энергия образования одной пары ионов;  $\bar{N}$  — среднее число неупругих столкнове-



ний. (Здесь и в дальнейшем под неупругими столкновениями мы понимаем столкновения, приводящие к потере энергии ионизирующей частицей. Сюда относятся столкновения с атомами среды как самой частицы, так и  $\delta$ -электронов, но не относятся столкновения молекул с возбужденными атомами.)

Введем следующие обозначения:  $P_k^i$  - доля неупругих столкновений, приводящих к возбуждению с потерей энергии  $E_k^i$ ;  $P_k^e$  - доля неупругих столкновений, приводящих к возбуждению с потерей энергии  $E_k^e$ ;  $\sigma$  - вероятность снятия возбуждения с образованием дополнительной ионизации;  $P = \sum P_k^i$  - полная вероятность ионизации при неупругом столкновении;  $W_i = \sum P_k^i E_k^i / P$  - средняя потеря энергии по всем столкновениям, приводящим к ионизации;  $W_e = \sum P_k^e E_k^e (1 - P)$  - средняя потеря энергии по всем столкновениям, приводящим к возбуждению.

Используя введенные величины, легко получить следующие равенства:

$$W_0 = W_i + W_e \frac{1 - P}{P}; \quad (3)$$

$$W = W_0 \frac{1}{1 + \sigma \frac{1 - P}{P}} = W_0 \bar{A}; \quad (4)$$

$$\bar{N} = N_0 / P; \quad \bar{J} = N_0 / A. \quad (5)$$

где  $N_0$  и  $W_0$  - среднее число пар ионов и средняя энергия образования пары ионов в отсутствие дополнительной ионизации.

Подставляя (5) в (2), получаем:

$$\delta J = \frac{1}{N_0} \frac{A^2}{P} \left( n_k - \frac{E_k}{W} \right)^2 = \frac{F}{N_0}. \quad (6)$$

При вычислении  $F$  все неупругие столкновения можно разбить на три группы.

А. Столкновения, приводящие к ионизации. Сюда входит как первичная ионизация, так и ионизация  $\delta$ -электронами, причем считается, что отношение сечений различных неупругих столкновений не зависит от природы и энергии ионизирующей частицы.

Б. Столкновения, приводящие к возбуждению атомов с последующим снятием этого возбуждения с образованием дополнительной ионизации.

В. Столкновения, приводящие к возбуждению атомов и не сопровождаемые дополнительной ионизацией.

Очевидно, что для столкновений типа А и Б  $n_k = 1$ , тогда как в случае В  $n_k = 0$ . Имея это в виду и используя (6), получаем:

$$F = \frac{A^2}{P} \left[ \sum_{\text{ион}} P_k^i \left( 1 - \frac{E_k^i}{W} \right)^2 + \sum_{\text{возб}} P_k^e \sigma \left( 1 - \frac{E_k^e}{W} \right)^2 + \sum_{\text{возб}} P_k^e (1 - \sigma) \left( \frac{E_k^e}{W} \right)^2 \right]. \quad (7)$$

где суммирование распространяется на все столкновения, приводящие к ионизации (первая сумма) и к возбуждению (вторая и третья суммы). Вводя в (7)  $W_i$  и  $W_e$  и используя (4), окончательно получаем

$$F = \Phi(\sigma) + \frac{1}{PW_0^2} \left[ \sum_{\text{ион}} P_k^i (W_i - E_k^i)^2 + \sum_{\text{возб}} P_k^e (W_e - E_k^e)^2 \right]; \quad (8a)$$

$$\Phi(\sigma) = \frac{1}{W_0^2} \left[ (W - W_i)^2 + \sigma \frac{1 - P}{P} (W - W_e)^2 + \frac{1 - P}{P} (1 - \sigma) W_e^2 \right]. \quad (8b)$$

Последние два члена в (8а), обозначенные в дальнейшем  $\Phi_{\text{и}}$  и  $\Phi_{\text{в}}$ , обусловлены флуктуациями потерь энергии при ионизации и возбуждении и не зависят от дополнительной ионизации.  $\Phi(\sigma)$  определяется перераспределением числа ионизованных и возбужденных атомов, а также флуктуациями, возникающими в процессе дополнительной ионизации. В предельном случае отсутствия дополнительной ионизации ( $\sigma = 0$ ) (8) переходит в формулу Фано

$$1 - \frac{1-P}{P^2} \frac{W_i^2}{W_0^2} = \frac{1}{PW_0^2} \left[ \sum_{\text{ион}} P_k^i (W_i - W_k^i)^2 + \sum_{\text{возб}} P_k^e (W_e - E_k^e)^2 \right]. \quad (9)$$

В случае  $\sigma = 1$  (8б) может быть представлена в виде

$$\Phi_{\text{пред}} = \frac{(W_i - W_e)^2}{W_0^2} (1 - P) = \frac{(W_i - W_e)^2 (W_0 - W_i)}{W_0^2 (W_0 - W_i + W_e)}. \quad (10)$$

**Обсуждение результатов.** 1. На рис. 1 приведена расчетная зависимость  $\Phi(\sigma)/\Phi_0$  для аргона и гелия ( $\Phi_0$  — значение  $\Phi(\sigma)$  при  $\sigma = 0$ ).

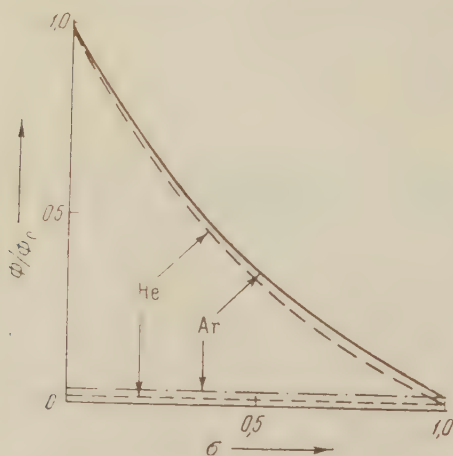


Рис. 1 Зависимость  $\Phi/\Phi_0$  от вероятности дополнительной ионизации  $\sigma$

при  $\sigma = 0$ ). При расчете в качестве  $W_i$  и  $W_e$  были взяты значения потенциала ионизации  $I$  и энергии первого уровня возбуждения  $U_1$ , соответственно. Как видно из рисунка, с увеличением вероятности дополнительной ионизации величина  $\Phi(\sigma)$  уменьшается в случае аргона почти в 30 раз, в случае гелия в 100 раз. Значения  $\Phi_{\text{пред}}$  для He, Ne, Ar, Kr и Xe оказались равными соответственно 0,0038; 0,0083; 0,012; 0,014 и 0,016, тогда как  $\Phi_0 = 0,33 \div 0,38$ . Величина  $\Phi_{\text{пред}}$ , как следует из (10), определяется, в основном, разностью  $W_i - W_e$ . Точных данных относительно этих величин пока нет. Возможно, что приведенные значения  $\Phi_{\text{пред}}$  несколько ниже реальных. Тем не

менее, можно утверждать, что в случае использования легких благородных газов (He, Ne, Ar) при эффективной дополнительной ионизации можно уменьшить величину  $\Phi(\sigma)$  до 0,01 ÷ 0,03.

2. Можно произвести оценку последних двух членов ( $\Phi_{\text{и}}$  и  $\Phi_{\text{в}}$ ) в (8а), полагая, что потери энергии  $E_k^i$  и  $E_k^e$  равномерно распределены в интервалах энергий  $I \leq E_k^i \leq 2I$  и  $U_1 \leq E_k^e \leq I$ . Как следует из оценки, во всех рассмотренных случаях величина  $\Phi_{\text{в}}$  пренебрежимо мала, а величина  $\Phi_{\text{и}}$  примерно одинакова и равна  $\sim 0,03$ . Однако нужно учесть, что предположение о равномерности распределения  $E_k^i$  является очень грубым и приводит к значительному увеличению  $\Phi_{\text{и}}$ . Поэтому можно ожидать, что реальная величина  $\Phi_{\text{и}}$  составляет 0,01 ÷ 0,02. Таким образом, есть основания полагать, что при достаточно эффективной дополнительной ионизации можно уменьшить значение коэффициента  $F$  до 0,02 ÷ 0,04, т. е. примерно в 10 раз, что в случае ионизационного  $\alpha$ -спектрометра означает уменьшение предельной полуширины  $\alpha$ -линии до 4 ÷ 6 кэв.

3. Как следует из изложенного, точность измерения энергии ионизирующей частицы существенно улучшается при регистрации общего количества ионизованных и возбужденных атомов. Разумеется, способ образования дополнительной ионизации за счет столкновений второго рода не является

единственным, хотя и представляется реальным (<sup>2,3</sup>). В этих же целях может быть использована, например, фотоионизация примесей, добавляемых к благородным газам.

До сих пор мы говорили об образовании и регистрации дополнительной ионизации. Однако очевидно, что все сказанное относится и к тому случаю, когда регистрируется число возбужденных атомов, а ионизованные атомы переводятся в возбужденные. Такая ситуация имеет место, например, в газовом сцинтилляционном счетчике при условии полной рекомбинации ионов. Следовательно, предельная разрешающая способность такого счетчика должна быть очень высокой.

Физико-технический институт  
Академии наук СССР

Поступило  
9 XII 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> U. Fano, Phys. Rev., 72, 26 (1947). <sup>2</sup> H. A. Biondi, Phys. Rev., 88, 660 (1952). <sup>3</sup> G. Bertolini, M. Bettoni, A. Bisi, Nuovo Cim., 11, № 5, 458 (1954)



В. А. МОЛЧАНОВ, В. Г. ТЕЛЬКОВСКИЙ и В. М. ЧИЧЕРОВ

## АНИЗОТРОПИЯ КАТОДНОГО РАСПЫЛЕНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ

(Представлено академиком Л. А. Арцимовичем 17 XII 1960)

Изучение распыления монокристаллов ионными пучками имеет большое значение для выяснения механизма катодного распыления <sup>(1)</sup>. Однако большинство выполненных в этом направлении исследований имеет чисто качественный характер, и только в некоторых работах, опубликованных в последнее время, делается попытка изучить распыление монокристаллов количественно <sup>(2)</sup>.

Эта статья содержит результаты измерения зависимости коэффициента распыления грани (100) монокристаллов меди и никеля от угла падения ионов на мишень. Работа выполнялась на установке, описанной ранее <sup>(3)</sup>.

Распыление производилось пучком однозарядных ионов аргона с энергией 27 кэВ. Плотность ионного тока составляла 1—2 ма/см<sup>2</sup>, угловая сходимости пучка не превышала  $\pm 2^\circ$ .

Методика измерения коэффициента распыления была та же, что и в предыдущей работе <sup>(4)</sup>.

Монокристаллические образцы после полировки подвергались длительному отжигу в вакуумной печи при температуре около 800°С. Затем они медленно охлаждались до комнатной температуры и поверхностный слой удалялся химическим травлением. Со-

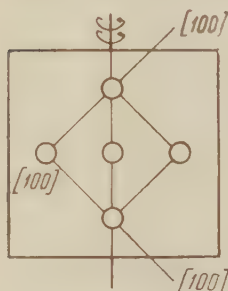


Рис. 1

стоящие поверхности и ориентировка монокристаллов проверялись методами рентгеноструктурного анализа.

Схема ориентировки образцов относительно кристаллографических направлений монокристалла изображена на рис. 1. Стрелкой показано направление вращения образца в процессе эксперимента. Результаты измерений приведены на рис. 2, 1 (монокристалл меди) и на рис. 3 (монокристалл никеля). На этих рисунках по оси абсцисс отложен угол падения ионного пучка, по оси ординат — коэффициент распыления.

На рис. 2, 2 приведена аналогичная зависимость для поликристаллической меди, взятая из работы <sup>(4)</sup>. Сравнивая кривые 1 и 2, можно заметить, что, в отличие от поликристалла, где коэффициент распыления монотонно возрастает при увеличении угла падения ионов на мишень, коэффициент распыления монокристалла меди более сложно зависит от угла падения ионов. При некоторых углах ( $0^\circ$ ;  $35^\circ \pm 1^\circ$ ;  $55^\circ \pm 1^\circ$ ) имеются минимумы коэффициента распыления. Абсолютные значения коэффициентов в этих минимумах возрастают при увеличении угла падения ионов на мишень.

Такой же характер имеет угловая зависимость коэффициента распыления монокристалла никеля (рис. 3).

Углы падения ионов, соответствующие минимумам на кривых распыления меди и никеля, в пределах точности измерения совпадают. Медь и никель имеют одинаковую кристаллическую решетку.

При повороте мишени на  $35^\circ$  направление пучка совпадает с направлением (112) монокристалла, при повороте на  $55^\circ$  — с направлением (111). Таким образом, коэффициент распыления минимален, когда направление ионного пучка совпадает с направлением одной из основных кристаллографических осей мишени (100), (111), (112).

Интересно отметить, что зависимость коэффициента вторичной электронной эмиссии от угла падения ионов в случае монокристалла имеет также не-

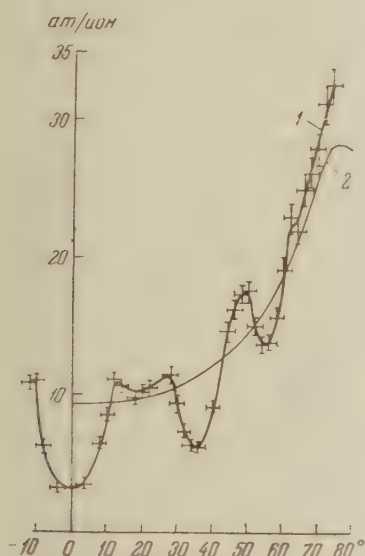


Рис. 2

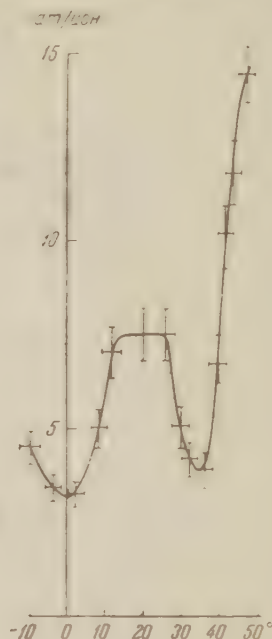


Рис. 3

монотонный характер, в частности коэффициенты вторичной эмиссии монокристалла меди при углах падения ионов  $36^\circ$  и  $48^\circ$  различаются более чем вдвое.

Использованные в настоящей работе монокристаллы были изготовлены сотрудниками Института кристаллографии АН СССР под руководством В. А. Тимофеевой. Авторы выражают ей благодарность.

Авторы выражают также благодарность Е. В. Колонцовой, И. В. Тегининой, Н. А. Хатановой за определение ориентировки образцов и И. И. Душкову за помощь в работе.

Научно-исследовательский институт  
ядерной физики  
Московского государственного университета  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
10 XII 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> 9-е Всесоюз. совещ. по катодной электронике, Радиотехника и электроника, 5 866 (1960).
- <sup>2</sup> М. Коедат, А. Ноогендоорп, Physica, 26, 351 (1960)
- <sup>3</sup> В. А. Молчанов, В. Г. Тельковский, Вестн. Моск. ун-в., в. 1 (1956)
- <sup>4</sup> В. А. Молчанов, В. Г. Тельковский, ДАН, 136, № 4 (1961).

А. Е. СТАНЕВИЧ и Н. Г. ЯРОСЛАВСКИЙ

# НИЗКОЧАСТОТНЫЙ ИНФРАКРАСНЫЙ СПЕКТР ПОГЛОЩЕНИЯ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ В ЖИДКОЙ ВОДЕ И КРИСТАЛЛОГИДРАТАХ

(Представлено академиком А. Н. Терениным 26 IX 1960)

Как было показано Е. Ф. Гроссом, В. И. Вальковым и А. И. Стехановым<sup>(1,2)</sup>, в низкочастотной области спектра комбинационного рассеяния льда и ряда кристаллогидратов наблюдается серия слабых линий, которая была ими истолкована как принадлежащая колебательному спектру водородной связи. Представляло интерес обнаружить колебательный спектр водородной связи в низкочастотной области инфракрасного спектра поглощения жидкой (обычной и «тяжелой») воды, а также ряда кристаллов, содержащих кристаллизационную воду, что и явилось содержанием настоящей работы, выполненной с помощью разработанной ранее методики и аппаратуры длинноволновой инфракрасной спектрометрии<sup>(3,5)</sup>.

1. Низкочастотный спектр поглощения жидкой воды. Впервые длинноволновое инфракрасное поглощение жидкой воды и льда было исследовано Картрайтом<sup>(4)</sup>, который с

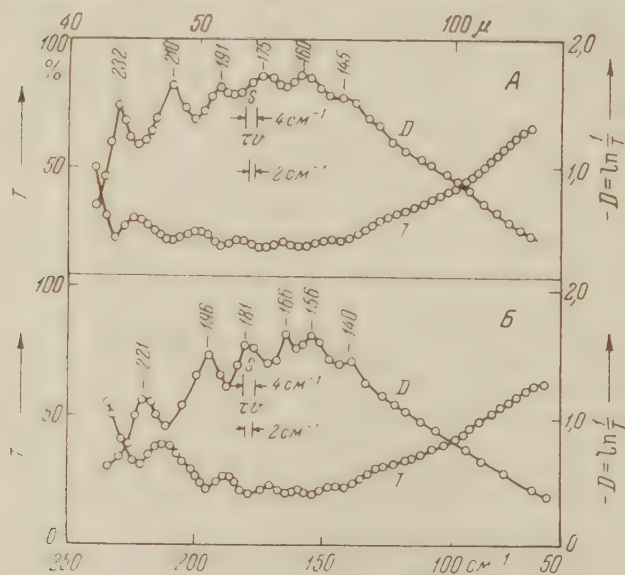


Рис. 1

применением метода «остаточных» лучей обнаружил широкую бесструктурную полосу поглощения с центром у  $60 \mu$  ( $170 \text{ см}^{-1}$ ) обусловленную трансляционными колебаниями молекул воды вдоль линии водородных связей.

На рис. 1 представлены полученные нами в области  $42—200 \mu$  кривые пропускания ( $T$ ) и оптической плотности ( $D$ ) для жидкой обычной воды (А) и «тяжелой» воды (Б) при толщине слоя в  $0,013 \text{ мм}$ , из которых видно, что широкая полоса колебаний с центром у  $170 \text{ см}^{-1}$  не является простой, а обнаруживает структуру со слабо выраженными максимумами, которых нет в спектре пара<sup>(5)</sup>. Так как интенсивности этих полос были близки к уровню шума, то их величина и положение могли быть определены как средние значения из большого числа повторных измерений. При равенстве констант квазиупругих сил водородной связи в обычной и «тяжелой» воде частоты трансляционных колебаний обычной и «тяжелой» воды должны быть связаны со-

Таблица 1

$\nu, \text{ см}^{-1}$	$\text{H}_2\text{O}$	232	210	191	175	160	145
	$\text{D}_2\text{O}$	221	196	181	166	156	140
$(\nu_{\text{D}_2\text{O}}/\nu_{\text{H}_2\text{O}})^2$		0,91	0,87	0,90	0,90	0,95	0,93



отношением  $(\nu_{D_2O} - \nu_{H_2O})^2 = M_{H_2O} / M_{D_2O} = 0.90$  (где  $M$  — массы молекул), которое, как видно из табл. 1, выполняется удовлетворительно.

Если рассматривать две изолированные молекулы воды, между которыми осуществляется водородная связь, то переходы между различными колебательными уровнями водородной связи <sup>(6,7)</sup> дадут в спектрах поглощения и комбинационного рассеяния ряд полос с уменьшающейся частотой и интенсивностью, определяемой соотношением  $e^{-1/\nu}$  ( $\nu \rightarrow 1$ ). Однако известно, что молекулы жидкой воды сильно ассоциированы, причем, как показали недавние исследования <sup>(8)</sup>, в жидкой воде реализуются почти все возможные водородные связи. Поэтому при рассмотрении колебательного спектра водородной связи необходимо учитывать молекулярное строение жидкой воды.

На основании данных рентгенографического и спектрального исследований <sup>(8)</sup> было показано, что строение жидкой воды хорошо передает модель, в которой молекулы воды расположены в узлах искаженной кубической решетки. Каждая молекула воды участвует в образовании четырех водородных связей и двух связей типа Ван-дер-Ваальса, осуществляемых между атомами кислорода молекул, не образующих между собой водородных связей. Поскольку взаимодействия между атомами кислорода малы, то при расчете трансляционных колебаний можно приблизительно заменить рассмотрение такой трехмерной решетки двухмерной, в которой были бы реализованы все возможные водородные связи (рис. 2). В этой модели угол  $\varphi$  между линейными цепочками должен быть близким к  $105^\circ$ , т. е. углу, который имеет место в изолированной молекуле воды. Расчет показывает <sup>(9,10)</sup>, что частоты колебаний такой двухмерной решетки  $\nu'$  в случае равноправности горизонтальных и наклонных цепочек, как это имеет место в данном случае, будут даны соотношением:

$$\nu' = \nu \sqrt{1 \pm \cos \varphi}, \quad (1)$$

где  $\nu$  — частоты колебаний линейной цепочки.

Расчет для трансляционных колебаний линейных цепочек <sup>(10)</sup> приводит к тому, что в результате взаимодействий каждый из колебательных уровней изолированной водородной связи оказывается расщепленным на  $N$  составляющих, где  $N$  — число водородных связей в цепочке, и частоты колебаний  $\nu_j$  цепочки приблизительно выражаются соотношением:

$$\nu_j^2 = \frac{k\kappa}{\pi^2(k+\kappa)} \frac{1}{M} \sin^2 \frac{j\pi}{2(N+1)} = \nu_0^2 \sin^2 \frac{j\pi}{2(N+1)}, \quad (2)$$

где  $k$  и  $\kappa$  — квазиупругие постоянные химической связи O — H и водородной связи H...O соответственно,  $M$  — масса молекулы и  $j = 1, \dots, N$ .

Наиболее интенсивными будут так называемые предельные переходы, отвечающие предельным частотам  $\nu_0$ , когда  $\sin^2 \frac{j\pi}{2(N+1)} \rightarrow 1$ . Кроме того, все максимальные частоты для цепочек с различным числом водородных связей, начиная с  $N = 10$ , будут практически совпадать и стремиться к значению предельной частоты. Поэтому в случае длинных цепочек в колебательном спектре могут, по-видимому, проявляться в виде отдельных полос лишь полосы, обусловленные переходами, близкими к предельным.

При переходе к двухмерной модели, изображенной на рис. 2, каждая из предельных частот  $\nu_0$  согласно выражению (1) расщепляется на две компоненты  $\nu'_1$  и  $\nu'_2$ , связанные с  $\nu_0$  соотношениями:  $\nu'_1 = 1,12 \nu_0$  и  $\nu'_2 = 0,86 \nu_0$ . Из них, как показано в <sup>(9)</sup>, более интенсивной будет высокочастотная компонента.

Если приписать наиболее высокочастотную ( $232 \text{ см}^{-1}$  для  $\text{H}_2\text{O}$ ) из наблюдаемых на опыте полос частоте  $\nu'_1$ , то соответствующая частота предельного перехода в линейной цепочке  $\nu_0$  будет равна  $207 \text{ см}^{-1}$ , а частота  $\nu'_2$  составит

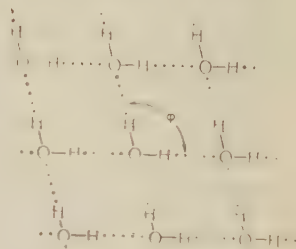


Рис. 2

178 см<sup>-1</sup>. В соответствии с этим частота основного колебательного кванта димера  $\nu'_0$ , получаемая из (2) при  $j = 1$  и  $N = 1$  и связанная с частотой  $\nu_0$  выражением  $\nu'_0 = 0,707 \nu_0$ , окажется равной 146,5 см<sup>-1</sup>. Аналогично можно все из наблюдаемых на опыте полос принять за  $\nu'_1$  и определить соответствующие им частоты  $\nu$ , частоты предельных переходов  $\nu_0$  и частоты колебаний изолированной водородной связи  $\nu'_0$ . Все эти значения частот для колебательного спектра водородной связи в обычной и «тяжелой» воде приведены в табл. 2\*.

Из таблицы видно, что все частоты группируются около значений, полученных из опыта, и каждая из экспериментальных полос может быть обусловлена различными колебаниями. В жидкой воде осуществляются, по-видимому, только колебания  $\nu'_1$  и  $\nu'_2$ .

Таблица 2

H <sub>2</sub> O				D <sub>2</sub> O			
$\nu'_1$ , см <sup>-1</sup>	$\nu_0$ , см <sup>-1</sup>	$\nu'_2$ , см <sup>-1</sup>	$\nu'_0$ , см <sup>-1</sup>	$\nu'_1$ , см <sup>-1</sup>	$\nu_0$ , см <sup>-1</sup>	$\nu'_2$ , см <sup>-1</sup>	$\nu'_0$ , см <sup>-1</sup>
232	207	178	146,5	221	197,5	170	139,5
210	187,5	161	133	196	175	150,5	124
191	170,5	147	121	181	161,5	139	114
175	156	134	110	166	148	127	105
160	143	123	101	156	139	120	98
145	130	112	92	140	125	108	88

Отсюда понятно, почему широкая полоса трансляционных колебаний жидкой воды имеет максимум у 170 см<sup>-1</sup>, хотя наблюдаемые на опыте полосы лежат в более высокочастотной области. Эти полосы обусловлены переходами, близкими к предельным, однако реализуются и менее

высокочастотные неопредельные переходы, которые сильно перекрываются и вносят свой вклад в общее распределение интенсивности широкой полосы поглощения трансляционных колебаний.

Предложенная интерпретация дает также возможность по известной формуле для колебаний гармонического осциллятора вычислить квазиупругую постоянную водородной связи, которая при учете ангармоничности колебаний, легко получаемой из данных табл. 2, оказывается приблизительно равной  $1,4 \cdot 10^4$

дин см для жидкой обычной и «тяжелой» воды. Естественно, тот же результат можно получить и из формулы (2).

2. Низкочастотные инфракрасные спектры поглощения кристаллогидратов. В связи с изучением колебательного спектра водородной связи были получены в области 42—200  $\mu$  при температурах +20° и -175° спектры поглощения ряда порошков кристаллогидратов: CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·10H<sub>2</sub>O, CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O, Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O и (CO<sub>2</sub>CHOH)<sub>2</sub>·NaK·4H<sub>2</sub>O. В качестве примера на рис. 3 приведено пропускание кристаллического гипса, находящегося при температуре -175°. Кривые 1 и 2 характеризуют пропускание гипса до и после его дегидратации при температуре +180° в течение 4 час. Исчезновение полос поглощения 221; 192; 175; 160; 145; 130 и 118 см<sup>-1</sup> при дегидратации гипса показывает, что эти полосы обусловлены молекулами воды, слабо связанными с основной решеткой кристалла<sup>(11)</sup>.

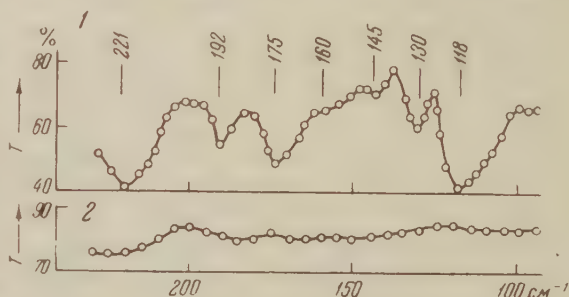


Рис. 3

\* Согласно работе<sup>(12)</sup> в более высокочастотной области спектра воды отсутствует селективное поглощение, которое могло бы быть отнесено к рассматриваемой серии полос.

В работе (2) колебательному спектру водородной связи кристаллизационной воды в гипсе были отнесены только частоты 110; 122; 132 и 146 см<sup>-1</sup>, однако в (13) было показано, что интенсивность и поляризация этих линий зависят от ориентации кристалла гипса, что заставило автора отказаться от интерпретации этих полос как принадлежащих колебательному спектру водородной связи. Действительно, наблюдаемые в (13) изменения в спектрах не могут быть объяснены, исходя из представлений о наличии в кристалле изолированной водородной связи. Эти изменения, по-видимому, связаны с более сложной ассоциацией молекул воды в кристалле.

В табл. 3 приведена сводка частот всех полос поглощения, наблюдаемых в инфракрасных спектрах исследованных кристаллов при комнатной температуре и при —175°. Интерпретация всех полученных полос в настоящее время затруднительна. Часть из этих полос, по-видимому, принадлежит колебательному спектру водородной связи. Следует, однако, подчеркнуть, что при интерпретации спектров кристаллогидратов в каждом отдельном случае, в том числе и в случае гипса, необходимо учитывать как колебания основной кристаллической решетки, так и колебания молекул кристаллизационной воды, имея при этом в виду тип образованной в кристалле водородной связи и возможную ассоциацию молекул воды.

Авторы выражают благодарность О. П. Гирину за участие в обсуждении полученных результатов.

Поступило  
9 IX 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Е. Ф. Гросс, В. И. Вальков, ДАН, **68**, 473, 1013 (1949); **74**, 453 (1950); **81**, 761 (1951). <sup>2</sup> А. И. Стеханов, ДАН, **92**, 281 (1953). <sup>3</sup> Н. Г. Ярославский, Б. А. Желудов, А. Е. Станевич, Оптика и спектроскопия, **1**, 507 (1956). <sup>4</sup> С. Н. Cartwright, Nature, **136**, 181 (1935). <sup>5</sup> Н. Г. Ярославский, А. Е. Станевич, Оптика и спектроскопия, **5**, 384 (1958). <sup>6</sup> М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов, Колебания молекул, М.—Л., 1949. <sup>7</sup> Н. Д. Соколов, Усп. физ. наук, **57**, 205 (1958). <sup>8</sup> С. Л. Еск, Н. Mendel, Proc. Roy. Soc., **A247**, 472 (1958). <sup>9</sup> О. П. Гирин, Оптика и спектроскопия, **9**, 5, 673 (1960). <sup>10</sup> Б. И. Степанов, О. П. Гирин, Тр. Гос. оптич. инст., **23**, в. 139 (1953). <sup>11</sup> Дж. Д. Бернал, Усп. хим., **25**, 643 (1956). <sup>12</sup> E. K. Plyler, N. Acquisti, J. Opt. Soc. Am., **44**, 505 (1954). <sup>13</sup> А. И. Стеханов, ДАН, **100**, 685 (1955).



К. С. ШИФРИН и В. Ф. РАСКИН

## ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ПОЛИДИСПЕРСНОЙ ИНДИКАТРИСЫ К ФОРМЕ КРИВОЙ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

(Представлено академиком А. А. Лебедевым 21 X 1960)

1. Индикатриса рассеяния света полидисперсной коллоидной системой определяется соотношением

$$\bar{I}(\beta) = \int_0^{\infty} I(\beta, a) f(a) da. \quad (1)$$

Здесь  $I(\beta)$  — полидисперсная индикатриса;  $I(\beta, a)$  — индикатриса рассеяния отдельной частицы радиуса  $a$ ;  $f(a)$  — кривая распределения;  $\beta$  — угол рассеяния.

Формула (1) дает принципиальную возможность определить  $f(a)$  по известным  $I(\beta, a)$  и  $I(\beta)$ , если обернуть интегральное уравнение (1). Это уравнение представляет собой уравнение Фредгольма первого рода и, вообще говоря, как известно, по нему могут быть определены не точечные значения функции  $f(a)$ , а средние значения ее вдоль малых отрезков оси абсцисс <sup>(1)</sup>. Для некоторых простых ядер — индивидуальных индикатрис  $I(\beta, a)$  — уравнение (1) может быть точно обернуто, и мы находим тогда не средние по малым участкам, а точечные значения функции  $f(a)$  <sup>(2)</sup>. Физически между этими обоими случаями нет различия, поскольку средние значения  $f(a)$  будут близки к точечным при достаточной густоте разбиения. Практически же, с вычислительной точки зрения, различие здесь весьма велико, так как при отсутствии точной формулы для оборачивания (1) задача сводится к решению системы линейных алгебраических уравнений с большим числом неизвестных, что является весьма трудоемкой операцией. Для большего круга задач оптики мутных сред сведение интегрального уравнения Фредгольма (1) к системе линейных алгебраических уравнений необходимо, поскольку функция  $I(\beta, a)$  задается обычно в виде таблиц индикатрис. При этом возникает важный вопрос о доброкачественности полученной системы.

2. Правые части нашей системы представляют результат эксперимента, поэтому они всегда содержат некоторую ошибку. Эта ошибка, разумеется, перейдет в окончательный ответ. Основной вопрос здесь состоит в том, будет ли ошибка в значении корней систем алгебраических уравнений примерно того же порядка, что и ошибка измерения, или значительно больше. Очень часто оказывается, что рассматриваемая система «недоброкачественна», т. е. что небольшим колебаниям в правых частях уравнений будут соответствовать большие колебания в значениях корней нашей линейной системы, и вполне точное с математической точки зрения решение не будет обладать физическим смыслом из-за того, что правые части уравнений известны с ограниченной точностью. Если воспользоваться радиотехнической аналогией, то следует сказать, что наша система помехоустойчива — слабый шум на входе она превращает в большой сигнал на выходе. В теории линейных уравнений такая система называется плохо обусловленной. Можно показать, что степень обусловленности системы определяется отношением  $\lambda_{\max}/\lambda_{\min}$ , где  $\lambda_{\max}$  и  $\lambda_{\min}$  — соответственно максимальное и минимальное

собственные числа матрицы системы (коэффициент усиления шумов равен  $\sqrt{\lambda_{\max}/\lambda_{\min}}$ ). У плохо обусловленной системы это отношение велико (порядка  $10^3 - 10^4$ ). Система, у которой это отношение превышает  $10^4$ , не подходит для решения поставленной задачи.

3. При построении нашей системы линейных уравнений мы можем использовать индикатрисы рассеяния в разных диапазонах углов рассеяния. Естественно, что мы должны при этом стремиться выбрать индикатрисы в той области углов  $\beta$ , где система лучше всего обусловлена; в этом случае ограниченная точность эксперимента меньше всего скажется на результате. Таким образом, возникает важная проблема об исследовании обусловленности систем алгебраических уравнений, которые появляются при использовании в обратной задаче теории рассеяния различных участков индикатрисы рассеяния. Речь идет об определении оптимального участка индикатрисы, который целесообразно использовать при определении  $f(a)$ . Разумеется, ответ будет существенно зависеть от тех значений  $a$ , в которых  $f(a)$  заметно отлично от нуля.

4. Рассмотрим, например, аэрозоль, микроструктура которого описывается гамма-распределением

$$f(a) = Aa^\mu \exp(-\gamma a). \quad (2)$$

Переходя к нормированной кривой в относительных единицах  $a/\bar{a} = \tau$  ( $\bar{a}$  — среднее значение  $a$ ), получим

$$f(a) = N \frac{(\mu+1)^{\mu+1}}{\mu!} \tau^\mu \exp[-(\mu+1)\tau]. \quad (3)$$

Формула (3) описывает одновершинное распределение с шириной

$$\Delta\tau = 2,48/\sqrt{\mu}. \quad (4)$$

Единственным параметром, характеризующим форму кривой, здесь является  $\mu$ .

Исследуем теперь, в какой области углов рассеяния  $\beta$  полидисперсная индикатриса с распределением (2) наиболее чувствительна к форме кривой распределения, т. е. к параметру  $\mu$ . При анализе мы используем полидисперсную индикатрису, соответствующую кривой (2), для случая «мягких» частиц (3). Полидисперсная индикатриса  $\bar{I}$  запишется так:

$$I = I_{\text{рел}}(\bar{a}) \varphi_\mu(u). \quad (5)$$

Здесь

$$I_{\text{рел}}(\bar{a}) = I_0 |\alpha|^2 \frac{128}{9} \frac{\pi^6}{\lambda^4} (1 + \cos^2 \beta) \bar{a}^6,$$

$$\varphi_\mu(u) = \frac{288}{(\mu+1)^6 u^6} \left\{ 1 - s^{(\mu+1)} F + \frac{u^2}{4} (\mu+1)(\mu+2) \right\},$$

$$u = \frac{2m}{\gamma} = \frac{2\bar{q}}{\mu+1}, \quad m = \frac{q}{a} = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\beta}{2}, \quad (6)$$

$$s = (1 + u^2)^{-1/2}, \quad r = \arctg u,$$

$$F = \cos(\mu+1)r + us(\mu+1)\sin(\mu+2)r - \frac{\mu+1}{4} u^2 s^2 (\mu+2) \cos(\mu+3)r.$$

Полагая средний радиус частиц  $\bar{a}$  и число частиц в единице объема заданными, найдем

$$\frac{d\bar{I}}{d\mu} = I_{\text{рел}}(\bar{a}) \frac{d\varphi_\mu}{d\mu} I_{\text{рел}}(\bar{a}) F(u, \mu), \quad (7)$$

где

$$F(u, \mu) = -\frac{1}{\mu+1} \left\{ 6\varphi_{\mu}(u) + u \frac{\partial \varphi}{\partial u} \Big|_{\mu=\text{const}} \right\} + \\ + \frac{288}{(\mu+1)^6 u^6} \left\{ \frac{u^2}{4} (2\mu+3) - s^{(\mu+1)} F \ln s - s^{(\mu+1)} \frac{\partial F}{\partial \mu} \right\}.$$

Кривые  $F(u, \mu)$ , построенные в функции угла рассеяния  $\beta$ , приведены на рис. 1. Видно, что чувствительность  $\bar{I}$  к форме  $f(a)$  (т. е. к  $\mu$ ) резко возрастает в области малых  $\beta$ .

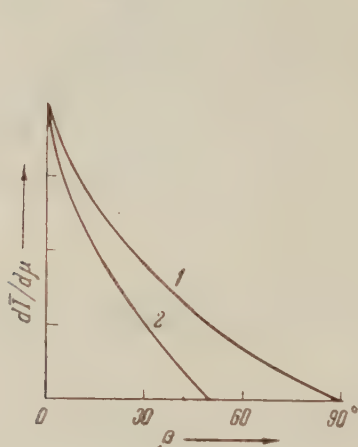


Рис. 1.  $\mu = 8$ . 1 —  $\bar{a} = 0,1 \mu$ ;  
2 —  $\bar{a} = 0,2 \mu$

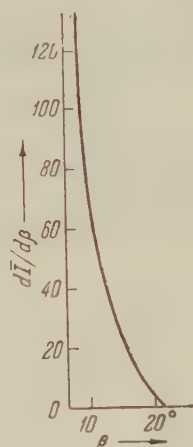


Рис. 2.  $\bar{a} = 0,1 \mu$

5. В качестве другого случая рассмотрим аэрозоль с микроструктурой вида

$$f(a) = \frac{A}{a^n}, \quad a \geq a_{\min}; \\ f(a) = 0, \quad 0 < a < a_{\min}. \quad (8)$$

При  $n = 4$  мы приходим к распределению Юнге.

Полидисперсные индикатрисы для «мягких» частиц теперь будут

$$n = 4, \quad \bar{I} = I_{\text{рел}}(\bar{a}) \varphi_2(u), \quad (9)$$

где

$$u = \frac{8\pi}{3\lambda} \bar{a} \sin \frac{\beta}{2},$$

$$\varphi_2(u) = \frac{32}{81} \frac{1}{u^6} \{ 1 - \cos 2u + 3u^2 + \pi u^3 - u^2 \cos 2u - 2u \sin 2u - 2u^3 \sin 2u \};$$

$$n = 5, \quad \bar{I} = I_{\text{рел}}(\bar{a}) \varphi_3(u), \quad (10)$$

где

$$u = \frac{6\pi}{\lambda} \bar{a} \sin \frac{\beta}{2},$$

$$\varphi_3(u) = \frac{3^8}{4^3} \frac{1}{u^6} \left\{ -\frac{u \sin u}{2} - \frac{\cos u}{2} + \frac{u^2}{4} + \frac{1}{2} \right\};$$

$$n = 6, \quad \bar{I} = I_{\text{рел}}(\bar{a}) \varphi_4(u), \quad (11)$$

где

$$u = \frac{32}{5} \frac{\pi}{\lambda} \bar{a} \sin \frac{\beta}{2},$$



$$\varphi_4(u) = \frac{3^2 \cdot 2^{18}}{5^6} \frac{1}{u^6} \left\{ \frac{1}{96} [2(-24 + 2u^2 - u^4 \cos u - \right. \\ \left. - 2u(24 + u^2) \sin u - 2u^5 \sin u + \pi u^5] + \frac{1}{2} + \frac{5}{24} u^2 \right\}.$$

Для случая распределения (8) система линейных уравнений будет иметь наилучшую обусловленность там, где индикатриса  $\bar{I}(\beta)$  будет иметь наибольшую скорость изменения по  $\beta$ . Кривая изменения  $\bar{dI}/d\beta$ , построенная в функции  $\beta$  при  $n = 4$ ,  $\bar{a} = 0,1\mu$ , приведена на рис. 2. Она показывает, что чувствительность индикатрисы здесь, так же как и в случае гамма-распределения, увеличивается в области малых  $\beta$ .

6. Рассмотренные выше типичные примеры показывают, что для решения обратной задачи необходимы подробные таблицы индикатрис рассеяния в области малых углов. Составление таких таблиц представляется нам одной из важных задач оптики мутных сред.

Главная геофизическая обсерватория  
им. А. И. Воейкова

Поступило  
3 X 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Ф. Дж. Трикоми, Интегральные уравнения, М., 1959. <sup>2</sup> К. С. Шифрин, Тр. Всесоюз. заочн. лесотехнич. инст., № 2, 153 (1956). <sup>3</sup> К. С. Шифрин, Рассеяние света в мутной среде, 1951.

Л. С. ПАЛАТНИК, Ю. Ф. КОМНИК, В. М. КОШКИН и Е. К. БЕЛОВА

## ОБ ОДНОЙ ГРУППЕ ТРОЙНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

(Представлено академиком С. А. Векшинским 2 XII 1960)

1. Элементарные полупроводники — германий и кремний, а также серое олово принадлежат к IV группе периодической системы и кристаллизуются в решетке алмаза. Число валентных электронов на атом, равное 4, допускает установление тетраэдрических связей в решетке этих элементов.

Подобная решетка сохраняется также в ряде двойных соединений (типа цинковой обманки ZnS, например InSb, GaAs, AlSb, AlP и др. <sup>(1-6)</sup>), образованных элементами, расположенными симметрично относительно IV группы периодической системы. Благодаря этому у них, как и у элементов IV группы, среднее число валентных электронов на атом сохраняется равным 4. Значительное число этих соединений также является полупроводниками.

Известно, что среди тройных соединений решетка алмаза наблюдается у халькопирита (CuFeS<sub>2</sub>) и у ряда соединений подобного стехиометрического состава (например CuGaSe<sub>2</sub>, CuInSe<sub>2</sub> и др.), обладающих полупроводниковыми свойствами <sup>(2)</sup>. Эти соединения с общей формулой B<sup>I</sup>B<sup>III</sup>B<sup>VI</sup> могут быть получены из двойных с помощью «перекрестных замещений» элементов, рекомендованных Гудмэном <sup>(3)</sup> и требующих сохранения неизменным (равным 4) среднего числа валентных электронов на атом, например  $Zn_3^{4+} \cdot Se_3^{2-} \rightarrow Cu^{1+} + Ga^{3+} + Se_3^{4-}$  и т. п. Следует, однако, заметить, что рекомендации Гудмэна не всегда реально осуществимы, так как они не учитывают условий термодинамической устойчивости предполагаемых соединений, вытекающих из «перекрестных» и «вертикальных» замещений. Иными словами, только химический критерий выбора новых полупроводниковых многокомпонентных соединений недостаточен для их реализации. Ниже указывается дополнительный — кристаллогеометрический — критерий, повышающий надежность предсказания новых полупроводниковых соединений с решеткой типа алмаза и др.

Исходя из химического критерия <sup>(3)</sup>, можно рекомендовать и другие замещения элементов, не изменяющие в соединении отношение числа валентных электронов к числу атомов, как например  $Zn_3^{6+} \cdot Se_3^{2-} \rightarrow Cu_2^{2+} + Sn^{4+} + Se_3^{6-}$ . Представляет интерес проверить, сохраняется ли при этом тетраэдрическая координация в решетке и обладают ли подобные соединения полупроводниковыми свойствами.

2. Нами были синтезированы сплавы, отвечающие формуле тройного соединения B<sup>I</sup>B<sup>IV</sup>B<sup>VI</sup>, где B<sup>I</sup> — Cu; B<sup>IV</sup> — Ge, Sn, Pb; B<sup>VI</sup> — S, Se, Te. Расшифровка рентгенограмм, снятых в лучах меди (рис. 1), позволяет заключить, что во всех случаях, кроме сплавов с Pb, образуются тройные соединения с решеткой алмаза. На рентгенограммах наблюдаются интенсивные линии от плоскостей, сумма квадратов индексов которых  $\sum h_i^2$  составляет; 3, 8, 11, 16, 19, 24, 27, 32, 35, 40, 43, 48, 51, 56, 59. В табл. 1 приводятся экспериментально найденные значения параметра  $a_{\text{эксп}}$  решетки для всех исследованных соединений.

Кроме указанных «структурных» линий, на рентгенограммах были обнаружены слабые «сверхструктурные» линии, индексы  $hkl$  которых удовлетворяют следующему правилу: все они четные, а сумма их  $\sum h_i = 4n + 2$ , где  $n$  — целое число,  $n = 0, 1, 2$ . Значения  $\sum h_i^2$  сверхструктурных линий приведены в табл. 1. Наиболее богатой ими оказалась рентгенограмма соединения  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ , а наиболее бедной — рентгенограмма  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$ . На основании анализа значений индексов и интенсивностей структурных и сверхструктурных линий легко установить, что атомы S, Se или Te, составляющие анионную подгруппу соединения, располагаются в узлах одной подрешетки алмаза, а узлы второй катионной подрешетки заняты в соответствующем (стехиометрическом) соотношении атомами Cu и Sn (или Ge). Как следует из анализа значений структурного множителя, усиление сверхструктурных линий имеет место при значительных различиях в атомных факторах аниона  $A_a$  и катиона  $A_k$  (например (Cu, Sn) — S и (Cu, Ge) — Te), а ослабление — при малых различиях  $A_a$  и  $A_k$  (например (Cu, Ge) — Se), что подтверждается рентгенограммами (см. рис. 1 и табл. 1).

Таблица 1

Соединения	Параметр решетки, Å		Погрешность $\Delta$ , %	Наблюдаемые (слабые) сверхструктурные линии $\sum h_i^2$
	$a_{\text{выч}}$	$a_{\text{эксп}}$		
$\text{Cu}_2\text{GeS}_3$	5,30	5,30	—	4,12,36,44
$\text{Cu}_2\text{SnS}_3$	5,44	5,43	−0,2	4,12,20,36,44
$\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$	5,52	5,55	+0,5	44
$\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$	5,65	5,68	+0,5	4,44
$\text{Cu}_2\text{GeTe}_3$	5,97	5,95	−0,3	4,12,20,36,44,52
$\text{Cu}_2\text{SnTe}_3$	6,11	6,04	−1,1	4,12,44

Таблица 2

Отношение ионных радиусов  $r_k/r_a$

Ионы	$r_k, \text{Å}$	$\text{S}^{2-}$	$\text{Se}^{2-}$	$\text{Te}^{2-}$
		$r_a, \text{Å}$		
		1,74	1,91	2,03
$\text{Ge}^{4+}$	0,44	0,25	0,23	0,22
$\text{Sn}^{4+}$	0,74	0,42	0,39	0,36
$\text{Pb}^{4+}$	0,84	0,48	0,44	0,41

быть типичными дальтонидами с высоким дальним и ближним порядком, но с периодом, значительно превышающим период решетки.

Как видно из рис. 1, замещения в ряду  $\text{S} \rightarrow \text{Se} \rightarrow \text{Te}$  приводят к закономерному увеличению параметра решетки. Аналогичные, но соответственно меньшие изменения параметра происходят при замещении Ge на Sn. В связи с этим нам представлялось целесообразным учесть роль размерного фактора при определении возможности возникновения структуры с тетраэдрической координацией.

Как известно, координационные числа катионов и, следовательно, форма анионных полиэдров определяются отношением  $r_k/r_a$  радиусов катиона и аниона, которое для тетраэдрической координации должно лежать в пределах  $0,22 \div 0,42$ . В табл. 2 приводятся значения ионных радиусов <sup>(4)</sup> и вычисленные отношения  $r_k/r_a$  \*. Как видно из табл. 2, катионы  $\text{Ge}^{4+}$  и  $\text{Sn}^{4+}$  должны образовывать тетраэдры со всеми рассматриваемыми анионами ( $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{Se}^{2-}$  и  $\text{Te}^{2-}$ ), а тетраэдрическая координация с участием  $\text{Pb}^{4+}$  маловероятна, поскольку она может создать сильную напряженность структуры. (Лишь анионный полиэдр  $(\text{PbTe})^{4-}$  мог бы иметь форму тетраэдра,

\* Об ионном радиусе Cu в литературе приводятся заметно различающиеся данные, что не позволяет сделать достоверной количественной оценки. Однако известно, что Cu образует тетраэдрический полиэдр с S (и, тем вероятнее, с Se и Te), например в халькопирите.



так как отношение  $r_{\text{к}}/r_{\text{а}}$  находится на пределе перехода от тетраэдра к октаэдру.)

Таким образом, приведенные кристаллохимические соображения хорошо объясняют наши экспериментальные данные, согласно которым изучавшиеся тройные соединения типа  $\text{B}_2\text{B}^{\text{IV}}\text{B}_3^{\text{VI}}$  при участии Ge и Sn образуют решетку алмаза; при участии же Pb возникают другие структуры.

3. На основании кристаллохимических представлений можно вычислить значения параметра  $a_{\text{выч}}$  синтезированных нами соединений с решеткой алмаза по формуле

$$a_{\text{выч}} = \frac{8}{\sqrt{3}} \frac{\bar{d}}{2} \approx \frac{8}{\sqrt{3}} \bar{r}, \quad (1)$$

где  $\bar{d}$  — среднее расстояние между соседними анионом и катионом в анионном (и катионном) тетраэдре,  $r$  — усредненный атомный радиус в решетке исследуемого тройного соединения, равный в приближении правила Вегарда

$$\bar{r} = \sum x_i r_i = x_1 r_1 + x_2 r_2 + x_3 r_3, \quad (2)$$

где  $r_i$  — атомный радиус,  $x_i$  — атомная концентрация  $i$ -го компонента. Замена в формуле (1) средних междоузельных расстояний  $\bar{d} = r_{\text{а}} + r_{\text{к}}$  или, что то же самое, средних ионных радиусов  $r_{\text{а}}$  и  $r_{\text{к}}$  соприкасающихся аниона и катиона в анионном тетраэдре на средние атомные радиусы вызвана

тем, что нам неизвестно точное значение ионного радиуса Sn. Такая замена вполне правомерна, если учесть, что приближенное равенство  $r \approx \bar{d}/2$  в формуле (1) удовлетворительно выполняется для применявшихся нами сочетаний, что видно из сопоставления данных табл. 3. (Значения атомных и ионных радиусов заимствованы из (1,4).)

Как видно из табл. 1, расчетные значения  $a_{\text{выч}}$  хорошо совпадают с эк-

спериментально найденными величинами  $a_{\text{эксп}}$  параметра решетки исследуемых тройных соединений. Это указывает на целесообразность кристаллохимического подхода при выяснении возможности формирования данной кристаллической структуры и оценке степени устойчивости тех или иных полнэдров (тетраэдров и др.) в ожидаемых многокомпонентных полупроводниковых соединениях\*. В таких соединениях должна осуществляться сложная ионно-ковалентная связь, являющаяся одним из необходимых условий возникновения полупроводниковых свойств (3). Замена одних элементов другими в ряде соединений, подобном рассмотренному нами, обуславливает возможность проявления большого многообразия в нюансах химической связи, ведущего к обогащению средств для улучшения полупроводниковых и других физико-химических характеристик новых полупроводниковых материалов.

Измерения термоэлектрических и других свойств указывают на то, что исследованные нами тройные соединения должны быть отнесены к классу полупроводников.

4. При синтезе новых полупроводниковых сплавов стремятся получить соединения с электронной структурой, близкой к заданной. Если взять за

\* Указанный кристаллогеометрический критерий наиболее надежно выполняется при наличии в соединении доминирующего при тетраэдрической координации достаточно малого четырехвалентного катиона (Ge, Sn). При этом малозарядный катион (Sn) приобретает вынужденную тетраэдрическую координацию.

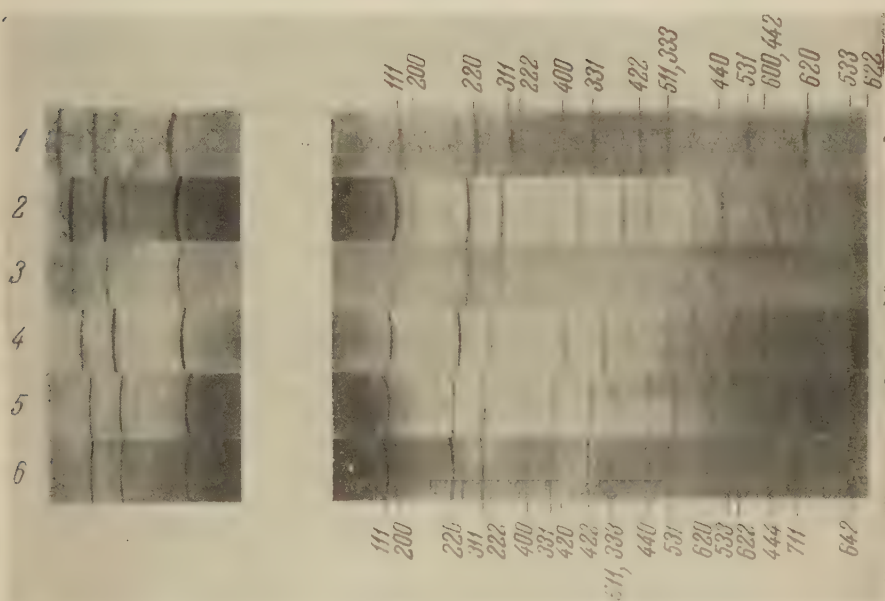


Рис. 1. Рентгенограммы соединений  $\text{Cu}_2\text{GeS}_3$  (1),  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  (2),  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$  (3),  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  (4),  $\text{Cu}_2\text{GeTe}_3$  (5),  $\text{Cu}_2\text{SnTe}_3$  (6)

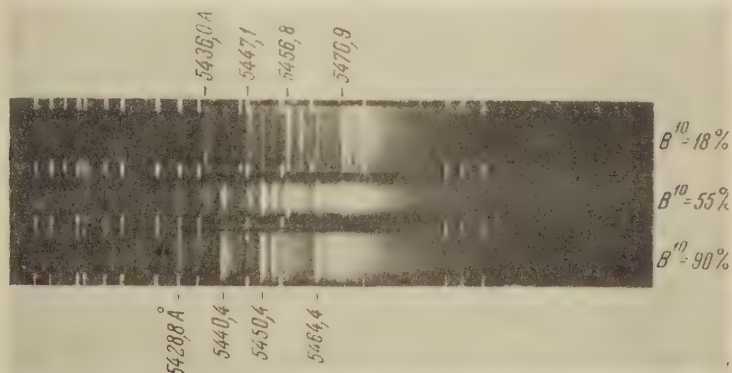


Рис. 1. Изотопные сдвиги в полосе  $\lambda$  5470 Å





основу решетку соединения, являющегося полупроводником, и осуществлять указанные выше замещения атомов компонентов с сохранением в соединении среднего числа электронов, приходящихся на атом (<sup>3</sup>), то можно ожидать, что полупроводниковые свойства будут наблюдаться и в полученных новых соединениях. В самом деле, сохранение типа решетки означает сохранение формы зон Бриллюэна; сохранение концентрации валентных электронов на атом в полупроводнике означает сохранение положения уровня Ферми относительно границ зоны Бриллюэна. Эти два фактора в совокупности с величиной энергетического зазора  $\Delta E$  между зонами определяют основные свойства полупроводника. Что же касается зазора  $\Delta E$ , то он растет с усилением ионного характера химической связи в соединении (<sup>6</sup>). Следовательно, полупроводниковые свойства новых соединений оказываются зависящими в основном от степени ионности химической связи в них (т. е. от разности электроотрицательностей компонентов).

Однако, как следует из данного сообщения, при указанных замещениях должны учитываться не только химическая связь, но и кристаллогеометрический критерий, определяющий, будет ли в полученных соединениях сохраняться исходная координационная конфигурация или нет. Так, на примере «соединений»  $\text{Cu}_2\text{PbS}_3$ ,  $\text{Cu}_2\text{PbSe}_3$  и др. нами показано, что «химический» способ выбора полупроводниковых соединений и, в частности, способ Гудмэна — «перекрестных» и «вертикальных» замещений элементов (<sup>3</sup>) — оказывается несостоятельным, поскольку эти соединения реально не осуществляются как термодинамически неустойчивые.

Харьковский государственный университет  
им. А. М. Горького  
Научно-исследовательский институт  
основной химии  
Харьков

Поступило  
26 XI 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Б. Ф. Ормонт, Структура неорганических веществ, 1950. <sup>2</sup> В. П. Жузе, В. М. Сергеева, Е. Л. Штрум, ЖТФ, 28, 2093 (1958). <sup>3</sup> С. Н. L. Goodman, J. Phys. Chem. Solids, 6, 305 (1958). <sup>4</sup> О. Гассель, Кристаллохимия, 1936, стр. 22, 42. <sup>5</sup> Н. А. Горюнова, Докторская диссертация, Ленинград, 1958. <sup>6</sup> B. Seraphin, Zs. Naturforsch., 99, 450 (1954).

Ш. А. МУСАЕЛЯН

# О ДОЛГОСРОЧНОМ ПРОГНОЗЕ АНОМАЛИИ ВЕРТИКАЛЬНЫХ СКОРОСТЕЙ ДВИЖЕНИЯ ВОЗДУХА НАД СЕВЕРНЫМ ПОЛУШАРИЕМ ЗЕМЛИ

(Представлено академиком Л. И. Седовым 6 X 1960)

Задача о долгосрочном прогнозе вертикальных тонов была поставлена Е. Н. Блиновой и рассматривалась в работах (1-3). В работе (4) было показано, как современные аэрологические данные, а в особенности данные Международного геофизического года, могут быть использованы для уточнения гидродинамического долгосрочного прогноза средних месячных аномалий температур по северному полушарию Земли. В настоящей работе предлагается способ гидродинамического долгосрочного прогноза (с использованием современных аэрологических данных) средних месячных аномалий вертикальных токов для всего северного полушария Земли.

Вертикальные скорости можно определить по приближенной формуле (5)

$$2\omega a_0^2 \tilde{\rho} v_z \cos \theta = \int_0^z \left[ \frac{\partial \Delta \psi}{\partial t} + \frac{1}{a_0^2 \sin \theta} (\psi, \Delta \psi) + 2\omega \frac{\partial \psi}{\partial \lambda} \right] \tilde{\rho} dz; \quad (1)$$

$\lambda$  — долгота места;  $\theta$  — дополнение широты;  $z$  — высота над уровнем моря;  $t$  — время;  $\psi$  — функция тока;  $a_0$  — средний радиус Земли;  $\omega$  — угловая скорость вращения Земли;  $\tilde{\rho}$  — стандартная плотность (функция одного  $z$ );

$$\Delta = \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \lambda^2}; \quad (\psi, \Delta \psi) \equiv \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \frac{\partial \Delta \psi}{\partial \lambda} - \frac{\partial \psi}{\partial \lambda} \frac{\partial \Delta \psi}{\partial \theta}.$$

В свою очередь  $\psi$  может быть приближенно определено через  $\psi_{cp}$  — функцию тока на среднем уровне  $z_{cp}$  и через температуру  $T$  по формуле

$$\psi = \frac{fg}{2\omega T_1} \int_{z_{cp}}^z \tau dz + \psi_{cp}, \quad (2)$$

где  $g$  — ускорение силы тяжести;  $T_1$  — стандартная температура;  $T = \tau \cos \theta$ . Таким образом, для определения  $v_z$  надо знать две функции:  $\psi_{cp}(\theta, \lambda, t)$  и  $\tau(z, \theta, \lambda, t)$ .

Мы будем рассматривать движения атмосферы как малые возмущения, наложенные на западно-восточный перенос; для функции тока  $\bar{\psi}$  западно-восточного переноса имеем  $\bar{\psi} = -\alpha(z) a_0^2 \cos \theta$ , где  $\alpha(z)$  — зависящий от высоты «индекс циркуляции».

Линеаризируя (1) и используя (2), получим нестационарную незональную часть  $v_z''$  скорости  $v_z$  из равенства

$$2\omega a_0^2 \cos \theta \cdot \tilde{\rho} v_z'' = \int_0^z \frac{g}{2\omega T_1} \left\{ \int_{z_{cp}}^z \frac{\partial \Delta \tau''}{\partial t} dz + \alpha(z) \int_{z_{cp}}^z \frac{\partial \Delta \tau''}{\partial \lambda} dz + 2[\alpha(z) + \omega] \int_{z_{cp}}^z \frac{\partial \tau''}{\partial \lambda} dz \right\} \tilde{\rho} dz + \int_0^z \left\{ \frac{\partial \Delta \psi_{cp}''}{\partial t} + \alpha(z) \frac{\partial \Delta \psi_{cp}''}{\partial \lambda} + 2[\alpha(z) + \omega] \frac{\partial \psi_{cp}''}{\partial \lambda} \right\} \tilde{\rho} dz, \quad (3)$$

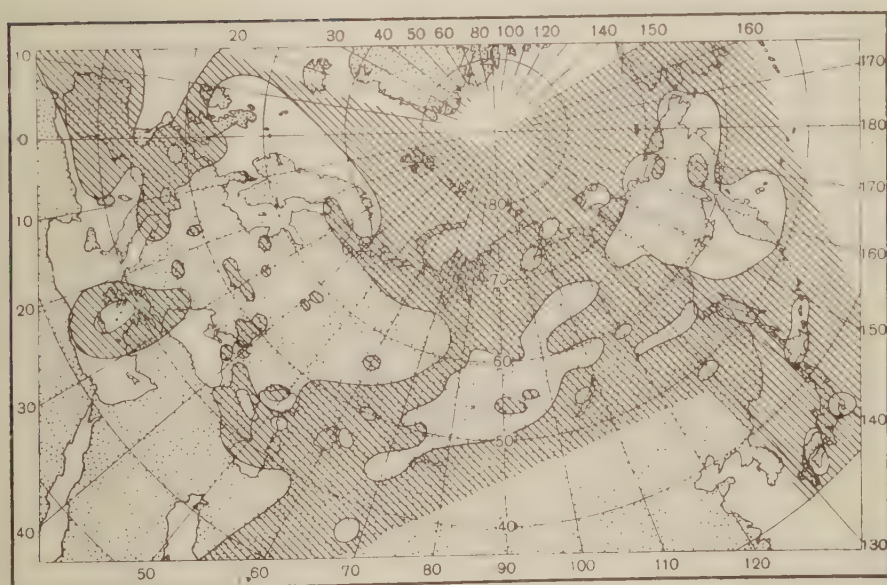


Рис. 1

де  $\tau''$  и  $\psi''_{\text{ср}}$  — нестационарные незональные части функции  $\tau$  и  $\psi_{\text{ср}}$  соответственно. Функции  $\tau''$  и  $\psi''_{\text{ср}}$  мы возьмем из (4), причем, как и в (4), будем искать «установившийся» режим, для которого

$$\frac{\partial \Delta \Phi}{\partial t} + \alpha_{\text{ср}} \frac{\partial \Delta \Phi}{\partial \lambda} + 2(\alpha_{\text{ср}} + \omega) \frac{\partial \Phi}{\partial \lambda} = 0, \quad (4)$$

де  $\Phi$  — любая из функций  $\tau''$  и  $\psi''_{\text{ср}}$ , причем  $\alpha_{\text{ср}} = \alpha(z_{\text{ср}})$  является значением индекса циркуляции на среднем уровне.

С помощью (4) мы можем теперь исключить из (3) производные по вре-



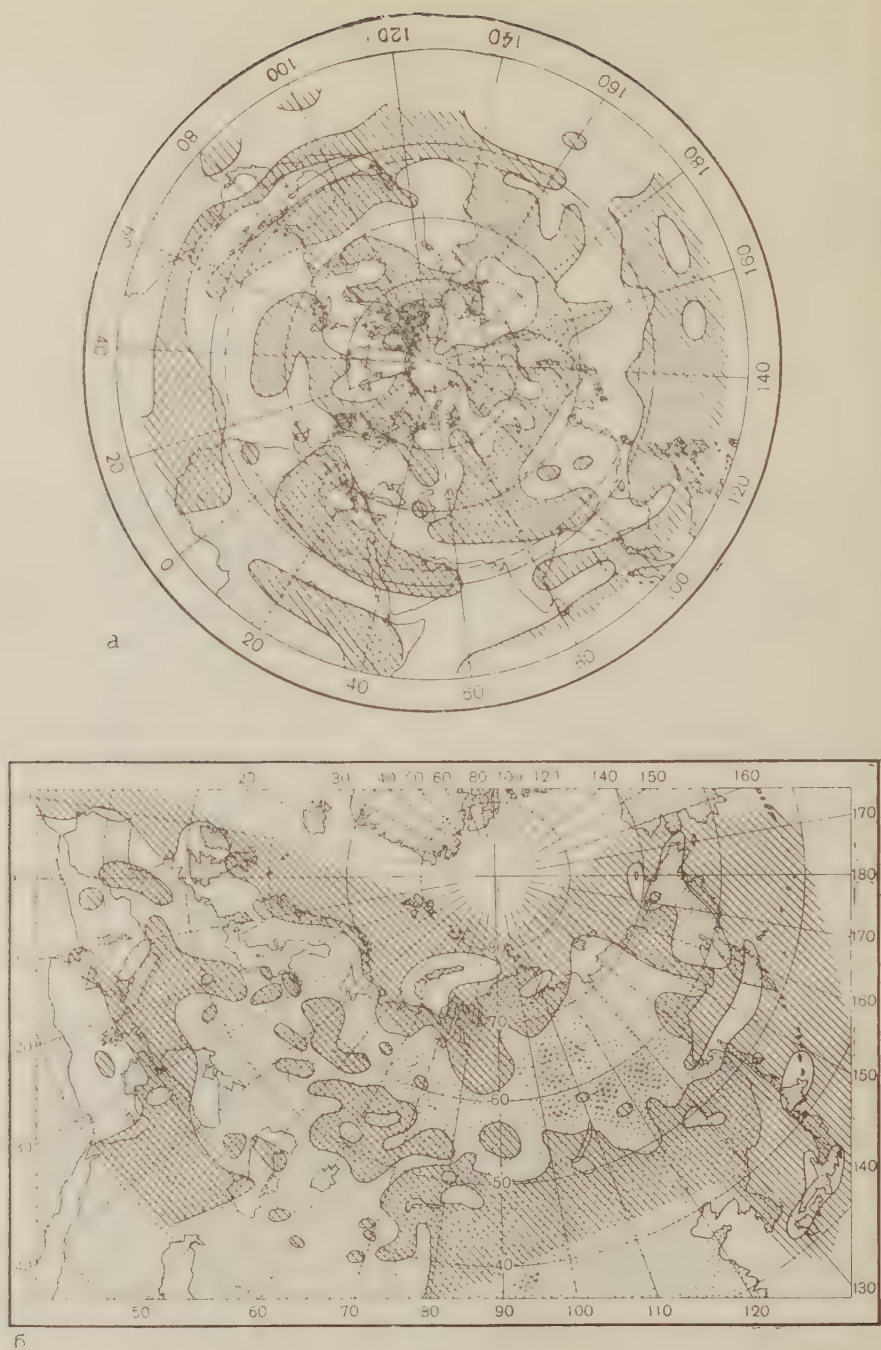


Рис. 2

мени и написать

$$2\omega a_0^2 \cos \theta \cdot \tilde{p} v_z'' = \frac{\partial}{\partial \lambda} (\Delta + 2) \int_0^z [\alpha(z) - \alpha_{cp}] \left\{ \frac{g}{2\omega T_1} \int_{z_{cp}}^z \tau'' dz + \psi_{cp}'' \right\} \tilde{p} dz. \quad (1)$$

Запишем рабочую формулу, принимая  $\alpha(z) = \alpha_{cp} z / z_{cp}$  и заменяя его значением  $\tau_0''$  для уровня моря. Получим окончательно

$$v_{z_{cp}}'' \cos \theta = \frac{g \alpha_{cp} z_{cp}^{\Pi}}{\omega a_0^2 T_1} \frac{\partial}{\partial \lambda} (\Delta + 2) \left( \tau_0'' - \frac{3\omega T_1}{g z_{cp}} \psi_{cp}'' \right). \quad (2)$$

По (4)

$$\psi_{cp} = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^n [D_n^m \cos (m\lambda + \sigma_n^m t) + D_n'^m \sin (m\lambda + \sigma_n^m t)] P_n^m (\cos \theta), \quad (7)$$

$$\tau_{cp} = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^n [\tau_{1n}^m (0) \cos (m\lambda + \sigma_n^m t) + \tau_{2n}^m (0) \sin (m\lambda + \sigma_n^m t)] P_n^m (\cos \theta), \quad (8)$$

где  $D_n^m$  и  $D_n'^m$  определяются через коэффициенты разложения начального поля высот 600 мб поверхности,

$$\tau_{1n}^m (0) + i\tau_{2n}^m (0) = \frac{2Mm}{a_0^2 \sqrt{\sigma_n^m}} \frac{D_n^m + iD_n'^m}{a_n^m + \sqrt{\sigma_n^m}}; \quad \sigma_n^m = \frac{2(\alpha_{cp} + \omega)m}{n(n+1)} - \alpha_{cp}m;$$

$$\tilde{\sigma}_n^m = \sigma_n^m + \alpha_{cp}m - \frac{k''n(n+1)}{a_0^2}i; \quad a_n^m = \frac{i^*}{\lambda'} \sqrt{\frac{k'}{k^*} \sigma_n^m} + \mu \frac{\sqrt{k'}}{\lambda'} \sqrt{i}$$

(остальные обозначения см (4)). Поэтому, если представить  $v_{zcp}'' \cos \theta$  в виде

$$v_{zcp}'' \cos \theta = \quad (9)$$

$$= \frac{g\alpha_{cp}z_{cp}^2}{12\omega^2 a_0^2 T_1} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^n [W_n^m \cos (m\lambda + \sigma_n^m t) + W_n'^m \sin (m\lambda + \sigma_n^m t)] P_n^m (\cos \theta),$$

то

$$W_n^m = -[n(n+1) - 2]m \left( \tau_{2n}^m - \frac{3\omega T_1}{gz_{cp}} D_n'^m \right),$$

$$W_n'^m = [n(n+1) - 2]m \left( \tau_{2n}^m - \frac{3\omega T_1}{gz_{cp}} D_n^m \right).$$

На основании (9) были подготовлены рабочие формулы для осредненных по времени аномалий вертикальных скоростей. Осреднение распространялось на период от 40 до 70 дней (от начального). По этим формулам в лаборатории планетарной динамики атмосферы и гидродинамического долгосрочного прогноза погоды Института прикладной геофизики АН СССР на старом материале был дан ряд прогнозов аномалий вертикальных токов для всего северного полушария.

На рис. 1а и 2а даны два примера прогноза средних месячных аномалий вертикальных токов для марта и июня 1959 г. Косвенной проверкой оправдываемости этих прогнозов может служить сравнение с фактическими распределениями выпадения осадков. На рис. 1б и 2б приведены фактические данные о выпадении осадков над районами Евразии.

В настоящее время регулярно в оперативном порядке составляются прогнозы аномалий вертикальных токов для всего северного полушария.

Институт прикладной геофизики  
Академии наук СССР

Поступило  
4 X 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Е. Н. Блинова, Тр. Центральн. инст. прогнозов (1954). <sup>2</sup> Е. Н. Блинова, Тр. Центральн. инст. прогнозов (1955). <sup>3</sup> Е. М. Добрышман, Тр. Центральн. инст. прогнозов, в. 60 (1957). <sup>4</sup> Е. Н. Блинова, ДАН, 131, № 2 (1960). <sup>5</sup> Е. Н. Блинова, ДАН, 110, № 6 (1956).

ЦЗЭН ЦИН-ЦУНЬ

# ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛНОЙ СИСТЕМЫ УРАВНЕНИЙ ТЕРМО-ГИДРОДИНАМИКИ К КРАТКОСРОЧНОМУ ПРОГНОЗУ ПОГОДЫ В ДВУХУРОВЕННОЙ МОДЕЛИ

(Представлено академиком Л. И. Седовым 27 X 1960)

В последнее время для улучшения краткосрочного прогноза погоды особое внимание уделяется применению полной системы уравнений термо-гидродинамики. Разработанные И. А. Кибелем теоретические схемы <sup>(1, 2)</sup> дают отчетливую связь между общей и квазигеострофической теориями, а также указывают, в чем их различие. Для реализации этих схем на вычислительной машине полезно на первом этапе несколько упростить задачу. Настоящая работа представляет собой схему, видоизмененную для двухуровневой модели <sup>(2)</sup>.

Простой вывод исходных уравнений для двухуровневой модели можно найти, например, в работе А. Элиассена <sup>(3)</sup>. Достаточно записать два уравнения движения и уравнение неразрывности на уровнях 250 и 750 мб, отмечаемых ниже соответственно индексами 1 и 3, и уравнение притока тепла на уровне 500 мб, отмечаемом индексом 2, так что

$$\frac{\partial u_i}{\partial t} + \frac{\partial \Phi_i}{\partial x} - l v_i = - \frac{\partial u_i^2}{\partial x} - \frac{\partial u_i v_i}{\partial y} - \left( \frac{\partial u \bar{\omega}}{\partial \xi} \right)_i, \quad i = 1, 3; \quad (1)$$

$$\frac{\partial v_i}{\partial t} + \frac{\partial \Phi_i}{\partial y} + l u_i = - \frac{\partial u_i v_i}{\partial x} - \frac{\partial v_i^2}{\partial y} - \left( \frac{\partial v \bar{\omega}}{\partial \xi} \right)_i, \quad i = 1, 3; \quad (2)$$

$$\frac{\partial u_i}{\partial x} + \frac{\partial v_i}{\partial y} + \left( \frac{\partial \bar{\omega}}{\partial \xi} \right)_i = 0, \quad i = 1, 3; \quad (3)$$

$$\left( \xi^2 \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \xi^2} \right)_2 + c^2 \bar{\omega}_2 = \left[ \xi^2 \left( u_2 \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x \partial \xi} + v_2 \frac{\partial^2 \Phi}{\partial y \partial \xi} \right) \right]_2 \quad (4)$$

(обозначения те же, что и в <sup>(2)</sup>).

Мы рассмотрим «плоскую задачу» и краевые условия

$$\bar{\omega} = 0 \quad \text{при } \xi = 0, 1. \quad (5)$$

Замена производных по  $\xi$  на конечные разности с учетом (5) дает  $(\partial u \bar{\omega} / \partial \xi)_1 \approx 2 (u \bar{\omega})_2$ ,  $(\partial u \bar{\omega} / \partial \xi)_3 \approx -2 (u \bar{\omega})_2$ ,  $(\xi^2 \partial \Phi / \partial \xi)_2 \approx 1/2 (\Phi_3 - \Phi_1)$  и  $2 \bar{\omega}_2 \approx - \left( \frac{\partial u_1}{\partial x} + \frac{\partial v_1}{\partial y} \right) \approx \left( \frac{\partial u_3}{\partial x} + \frac{\partial v_3}{\partial y} \right)$ .

Введем  $U = 1/2 (u_1 + u_3)$ ,  $V = 1/2 (v_1 + v_3)$ ,  $H = 1/2 (\Phi_1 + \Phi_3)$ ,  $u = 1/2 (u_1 - u_3)$ ,  $v = 1/2 (v_1 - v_3)$  и  $h = 1/2 (\Phi_1 - \Phi_3)$ ; тогда при помощи



сложения и вычитания с учетом замены  $u_2, v_2$  на  $U, V$  соответственно получим систему уравнений для этих 6 функций <sup>(3)</sup>:

$$\begin{aligned}\frac{\partial U}{\partial t} + \frac{\partial H}{\partial x} - lV &= - \left[ \frac{\partial (U^2 + u^2)}{\partial x} + \frac{\partial (UV + uv)}{\partial y} \right] \equiv A_1, \\ \frac{\partial V}{\partial t} + \frac{\partial H}{\partial y} + lU &= - \left[ \frac{\partial (UV + uv)}{\partial x} + \frac{\partial (V^2 + v^2)}{\partial y} \right] \equiv A_2, \\ \frac{\partial U}{\partial x} + \frac{\partial V}{\partial y} &= 0;\end{aligned}\quad (6)$$

$$\begin{aligned}\frac{\partial u}{\partial t} + \frac{\partial h}{\partial x} - lv &= - \left[ \frac{\partial uU}{\partial x} + v \frac{\partial V}{\partial y} + V \frac{\partial u}{\partial y} \right] \equiv a_1, \\ \frac{\partial v}{\partial t} + \frac{\partial h}{\partial y} + lu &= - \left[ \frac{\partial vV}{\partial y} + u \frac{\partial V}{\partial x} + U \frac{\partial v}{\partial x} \right] \equiv a_2, \\ \frac{\partial h}{\partial t} + \frac{c^2}{2} \left( \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} \right) &= - \left[ U \frac{\partial h}{\partial x} + V \frac{\partial h}{\partial y} \right] \equiv a_3,\end{aligned}\quad (7)$$

и  $\bar{\omega}_2$  найдется по уравнению

$$\bar{\omega}_2 = - \left( \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} \right). \quad (8)$$

Эти уравнения решаются для всей плоскости с заданными начальными значениями  $U^0, V^0, u^0, v^0$  и  $h^0$ .

Заменим производные по  $t$  конечноразностными отношениями, например  $\partial u / \partial t \approx (u - u^0) / \delta t$  и т. д., с учетом того, что в левых частях примем центрированные по отношению к  $t$  конечные разности, а правые части оставим пока произвольными; например, уравнение для  $u$  примет вид

$$\frac{u - u^0}{\delta t} + \frac{1}{2} \left[ \frac{\partial (h + h^0)}{\partial x} - l(v + v^0) \right] = a_1.$$

После некоторых преобразований получим прогностические уравнения

$$\Delta (U - U^0) = - \frac{\partial}{\partial y} \left[ \left( \frac{\partial A_2}{\partial x} - \frac{\partial A_1}{\partial y} \right) - \beta V \right] \delta t = - \frac{\partial B_{\Omega}}{\partial y} \delta t; \quad (9)$$

$$\Delta (V - V^0) = \frac{\partial}{\partial x} \left[ \left( \frac{\partial A_2}{\partial x} - \frac{\partial A_1}{\partial y} \right) - \beta V \right] \delta t \equiv - \frac{\partial B_{\Omega}}{\partial x} \delta t; \quad (10)$$

$$\Delta H = l \left( \frac{\partial V}{\partial x} - \frac{\partial U}{\partial y} \right) + \left[ \left( \frac{\partial A_1}{\partial x} + \frac{\partial A_2}{\partial y} \right) - \beta U \right] \equiv F; \quad (11)$$

$$\begin{aligned}u &= \frac{1}{1 + (\delta/2)^2} \left[ a_1 \cdot \delta t + \frac{\delta}{2} a_2 \cdot \delta t + \left( 1 - \left( \frac{\delta}{2} \right)^2 \right) u^0 + \delta \cdot v^0 - \right. \\ &\quad \left. - \left( \frac{\delta}{2} \right) \frac{1}{l} \frac{\partial (h + h^0)}{\partial x} - \left( \frac{\delta}{2} \right)^2 \frac{1}{l} \frac{\partial (h + h^0)}{\partial y} \right];\end{aligned}\quad (12)$$

$$\begin{aligned}v &= \frac{1}{1 + (\delta/2)^2} \left[ - \frac{\delta}{2} a_1 \cdot \delta t + a_2 \cdot \delta t - \delta \cdot u^0 + \left( 1 - \left( \frac{\delta}{2} \right)^2 \right) v^0 + \right. \\ &\quad \left. + \left( \frac{\delta}{2} \right)^2 \frac{1}{l} \frac{\partial (h + h^0)}{\partial x} - \left( \frac{\delta}{2} \right) \frac{1}{l} \frac{\partial (h + h^0)}{\partial y} \right];\end{aligned}\quad (13)$$

$$\begin{aligned}\Delta (h - h^0) &= \frac{l^2}{c^2/2} \left( 1 + \frac{1}{(\delta/2)^2} \right) (h - h^0) = \delta \cdot \left[ \left( \frac{\partial a_2}{\partial x} - \frac{\partial a_1}{\partial y} \right) - \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{c^2/2} \left( 1 + \frac{1}{(\delta/2)^2} \right) l a_3 - \beta \left( \frac{v + v^0}{2} \right) \right] + \left[ 2 \left( \frac{\partial a_1}{\partial x} + \frac{\partial a_2}{\partial y} \right) - \right. \\ &\quad \left. - \beta (u + u^0) + 2 (l \Omega^0 - \Delta h^0) \right] + \frac{4}{\delta} l D^0 \equiv f,\end{aligned}\quad (14)$$

где  $\Delta \equiv \partial^2 / \partial x^2 + \partial^2 / \partial y^2$ ,  $\delta \equiv l \cdot \delta t$ ,  $\Omega^0 \equiv \partial v^0 / \partial x - \partial u^0 / \partial y$  и  $D^0 \equiv \partial u^0 / \partial x + \partial v^0 / \partial y$ .

Решение (14) относительно  $h - h^0$  имеет вид

$$h - h^0 = -\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} K_0 \left( \frac{c}{V\delta l} \sqrt{1 + \left(\frac{2}{\delta}\right)^2 V(x-x')^2 + (y-y')^2} \right) f(x, y) dx' dy'. \quad (15)$$

где  $K_0(x)$  — функция Бесселя мнимого аргумента.

На практике мы можем считать все нелинейные члены и члены, связанные с  $\beta$ , имеющими исходные значения; тогда по (15) можно найти  $h$ , затем по (12), (13) найти  $u$ ,  $v$ , по (9), (10) найти  $U$ ,  $V$ ;  $H$  и  $\bar{\omega}_2$  вычисляются по решению (11) и (8) в интересующий нас момент.

Что касается решений для  $U$ ,  $V$  и  $H$ , мы принимаем «локальное решение» уравнения Пуассона с учетом того, чтобы дивергенция ветра строго была равна нулю также при замене производных на конечные разности, так что

$$U - U^0 = \left( -\frac{\partial}{\partial y} \int_0^{2\pi} \int_0^R \frac{\varepsilon}{2\pi} \ln \frac{R}{r} (-B_\Omega) r' dr' d\theta \right) \delta t; \quad (16)$$

$$V - V^0 = \left( \frac{\partial}{\partial x} \int_0^{2\pi} \int_0^R \frac{\varepsilon}{2\pi} \ln \frac{R}{r} (-B_\Omega) r' dr' d\theta \right) \delta t; \quad (17)$$

$$H(t) - H^0 = \int_0^{2\pi} \int_0^R \frac{\varepsilon}{2\pi} \ln \frac{R}{r} (F(t) - \Delta H^0) r' dr' d\theta, \quad (18)$$

где  $R$  и  $\varepsilon$  определяются эмпирически. Нами были приняты  $R = 900$  км,  $\varepsilon = 1, 5$ .

Данная схема была запрограммирована нами для БЭСМ-2. Были сделаны несколько 24-часовых прогнозов при  $\delta t = 30$  мин.,  $\Delta x = \Delta y = 300$  км.

В заключение выражаю глубокую признательность чл.-корр. АН СССР И. А. Кибелю за внимание, проявленное к моей работе.

Институт прикладной геофизики  
Академии наук СССР

Поступило  
26 X 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> И. А. Кибель, ДАН, **118**, № 4 (1958). <sup>2</sup> И. А. Кибель, ДАН, **132**, № 2 (1960). <sup>3</sup> A. Eliassen, Sci. Rep., № 4, Univ. Calif. (Los Angeles) (1956).

П. А. ШУМСКИЙ

## ДВИЖЕНИЕ ЛЕДНИКОВ

(Представлено академиком Д. И. Щербаковым 27 VII 1960)

Движение ледников, отличающее их от всех остальных скоплений льда, изучается с 18 века. В настоящее время в общих чертах выяснены кинематика движения и физическая сущность лежащих в его основе процессов формирования льда (<sup>1</sup>, <sup>2</sup>). Однако до сих пор нет удовлетворительной динамической теории движения, которая позволяла бы аналитически получить достаточно точную характеристику движения из физико-механических свойств льда и действующих на него сил.

В отношении реологических свойств лед долгое время считался вязким телом (ньютоновской жидкостью с коэффициентом вязкости  $\eta \simeq 10^{14}$  пуаз)). Затем была сделана попытка решить задачу о движении ледников, рассматривая лед как тело пластическое (сен-венановское тело с предельным напряжением сдвига  $1 \text{ кГ см}^{-2}$  (<sup>4</sup>, <sup>5</sup>)), пока, наконец, не была установлена степенная зависимость между напряжением и скоростью деформации льда (<sup>6</sup>). Эту зависимость можно представить в виде

$$\dot{\gamma}_i = -\frac{2}{\theta - 1} \left( \frac{\tau_i}{k} \right)^n, \quad (1)$$

где  $\tau_i$  — интенсивность касательных напряжений;  $\gamma_i$  — интенсивность деформации;  $\theta$  — температура льда, а параметры  $n$  и  $k$ , судя по имеющимся данным многочисленных лабораторных экспериментов и измерений скорости деформирования туннелей и скважин в ледниках, в среднем имеют значения:  $n = 3$ ,  $k = 3,1 \text{ кГ см}^{-2} \text{ год}^{1/3} \text{ град}^{-1/3}$ .

Ввиду сложности задачи во все динамические теории приходится вводить ряд упрощающих начальных условий. Прежде всего, рассматривают только стационарное движение и вообще пренебрегают ускорениями и силами инерции, что вполне допустимо при наблюдающихся в ледниках ничтожных скоростях движения. Далее, уже менее обосновано, приходится пренебрегать также упругостью, сжимаемостью и анизотропией льда. Это позволяет допускать параллельность направлений главных напряжений и пропорциональность компонентов девиатора напряжений компонентам скорости деформации.

Однако и эти упрощения не дают возможности ни определить сложное напряженное состояние льда в леднике, ни интегрировать систему дифференциальных уравнений движения, в общем виде учитывающих сложное напряженное состояние. Поэтому решения (<sup>7</sup>, <sup>5</sup>, <sup>8</sup>) даны (или, во всяком случае, справедливы) только для ламинарного течения (чистого сдвига), так как не учитывают нормальных напряжений и вызываемых ими деформаций\*. Между тем наблюдения показывают, что этот последний вид деформации

\* Единственным исключением является строгое решение для распределения скорости в вертикальном профиле ледника при наличии, наряду с параллельным ложу сдвигом, также одноосной продольной деформации (<sup>9</sup>). Но это решение предполагает скорость на поверхности известной, градиент ее изменения в направлении движения известным и постоянным, продольную деформацию плоской, что сильно ограничивает возможность применения данного решения.



ций играет важную, а зачастую главную роль в движении ледников, и исключение его ведет к тому, что существующие динамические теории движения в большинстве случаев дают совершенно неудовлетворительные результаты.

Поэтому автор вместо того, чтобы отбрасывать нормальные напряжения и деформации, в качестве первого приближения предложил решение задачи о движении ледников, основанное на допущении независимости нормальных и касательных напряжений. Такое допущение позволяет рассматривать отдельно напряженно-деформативные состояния растяжения — сжатия  $[\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3]$ ,  $[\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3]$  и чистого сдвига  $[\pm \tau, 0, \mp \tau]$ ,  $[\pm 1/2 \dot{\gamma}, 0, \mp 1/2 \dot{\gamma}]$  оси которых параллельны и перпендикулярны ледниковому ложу.

Примем правую прямоугольную систему координат с началом в начале ледника (или на поверхности в центре ледникового щита), с направленной по линии движения горизонтальной осью  $x$  и направленной вниз осью  $z$ . Введем обозначения:  $z_n$  и  $z_{\text{л}}$  — аппликаты поверхности и ложа ледника;  $Z = z_{\text{л}} - z_n$  — толщина ледника;  $\xi = z - z_n$  — глубина под поверхность ледника;  $\alpha$  и  $\beta$  — углы наклона поверхности и ложа ледника к оси  $x$ ;  $\rho$  — плотность льда;  $g$  — ускорение силы тяжести;  $u, v, w$  — составляющие скорости движения точки в направлениях координатных осей.

Ограничимся сначала плоской задачей ( $\sigma_2 = \sigma_y = 1/2[\sigma_1 + \sigma_3]$ ,  $\varepsilon_2 = \varepsilon_y = 0, v = 0$ ). Составляющая  $p_x$  силы элементарного столба льда размерами  $dx dy Z$  в направлении  $x$  равна

$$p_x = \rho g dx dy Z \cos^2 \beta \left( \operatorname{tg} \alpha + Z \cos^2 \beta \operatorname{tg} \beta \frac{\partial \operatorname{tg} \beta}{\partial x} \right). \quad (2)$$

Горизонтальная составляющая  $\tau_{zx}$  ( $z_{\text{л}}$ ) параллельного ложа касательного напряжения у ложа, равная напряжению силы внешнего трения, выражается так:

$$\tau_{zx}(z_{\text{л}}) = \rho g Z \cos^2 \beta f, \quad (3)$$

где  $f$  — коэффициент трения ледника о ложе. В вертикальном сечении ледника касательное напряжение меняется пропорционально глубине под поверхностью  $\xi$ . Поскольку начало ледника закреплено, то горизонтальная составляющая  $\bar{\sigma}'_x = 1/2 (\sigma_x - \sigma_z)$  среднего девиатора нормального напряжения по оси  $x$  в данном поперечном сечении ледника  $x$  равна половине избытка силы нижележащей части ледника над силой внешнего трения, отнесенного к единице площади поперечного сечения:

$$\bar{\sigma}'_x(x) = -\frac{1}{Z} \int_x^l \rho g Z \cos^2 \beta \left( \operatorname{tg} \alpha + Z \cos^2 \beta \operatorname{tg} \beta \frac{\partial \operatorname{tg} \beta}{\partial x} - f \right) dx, \quad (4)$$

где  $l$  — абсцисса конца ледника и  $Z, \alpha, \beta$  и  $f$  — функции  $x$ .

Если пренебречь различиями в температуре льда, то из (1), (3) и (4) получим следующие значения скоростей деформаций:

$$\dot{\gamma}_{zx}(z) = -\frac{2}{\bar{\theta} - 1} \left( \frac{\rho g}{k} \xi \cos^2 \beta f \right)^n, \quad (5)$$

$$\bar{\varepsilon}_x(x) = -\dot{\varepsilon}_z(x) =$$

$$= -\frac{1}{\bar{\theta} - 1} \left[ \frac{1}{2kZ} \int_x^l \rho g Z \cos^2 \beta \left( \operatorname{tg} \alpha + Z \cos^2 \beta \operatorname{tg} \beta \frac{\partial \operatorname{tg} \beta}{\partial x} - f \right) dx \right]^n, \quad (6)$$

где  $\bar{\theta}$  — средняя температура ледника.

Горизонтальная составляющая  $\bar{u}(x)$  средней скорости движения данного вертикального сечения ледника  $x$  равна сумме горизонтальных состав

ляющих абсолютных скоростей  $\dot{\bar{e}}_x dx$  продольных растяжений и сжатий, испытываемых льдом на всем протяжении от начала ледника до точки  $x$ :

$$\bar{u}(x)=\int_0^x\dot{\bar{e}}_x(x)dx. \tag{7}$$

Отклонения скоростей движения на разной глубине от средней скорости обусловлены различиями в скоростях ламинарного течения  $u_{\text{лам}}(z)$ , являющегося компонентой сложного движения ледника:

$$u_{\text{лам}}(z)=\int_z^{z_{\text{л}}}\dot{\gamma}_{zx}(z)dz=-\frac{1}{n+1}\frac{2}{\theta-1}\left(\frac{\rho g}{k}\cos^2\beta f\right)^n(Z^{n+1}-\zeta^{n+1}). \tag{8}$$

Средняя скорость  $\bar{u}_{\text{лам}}$  ламинарного течения равна:

$$u_{\text{лам}}=\frac{1}{Z}\int_{z_{\text{п}}}^{z_{\text{л}}}u_{\text{лам}}(z)dz=-\frac{1}{n+2}\frac{2}{\theta-1}\left(\frac{\rho g}{k}\cos^2\beta f\right)^nZ^{n+1}. \tag{9}$$

Скорость  $u_{\text{гл}}(x)$  скольжения ледника по ложу, которую прежние теории неосновательно приравнивали нулю, или оставляли не учтенной, определяется как разность средней скорости движения данного сечения ледника и ее ламинарной компоненты:

$$u_{\text{гл}}(x)=\bar{u}(x)-\bar{u}_{\text{лам}}(x)=\bar{u}(x)+\frac{1}{n+2}\frac{2}{\theta-1}\left(\frac{\rho g}{k}\cos^2\beta f\right)^nZ^{n+1}. \tag{10}$$

Во многих случаях скорость скольжения по ложу достигает 50–100% общей скорости движения ледника. Из (8) и (10) горизонтальная составляющая всей скорости движения ледника на глубине  $\zeta$  под поверхностью равна

$$u(x,z)=\bar{u}(x)-\frac{1}{n+1}\frac{2}{\theta-1}\left(\frac{\rho g}{k}\cos^2\beta f\right)^n\left(\frac{1}{n+2}Z^{n+1}-\zeta^{n+1}\right). \tag{11}$$

Горизонтальные и вертикальные скорости деформации льда на любой глубине под поверхностью определяются из (11) путем дифференцирования горизонтальной скорости движения по  $x$ :

$$\begin{aligned} \dot{e}_x(x,z)=-\dot{e}_z(x,z)=\dot{\bar{e}}_x+\frac{2}{\theta-1}\left(\frac{\rho g}{k}\cos^2\beta f\right)^n\bigg[\left(\frac{1}{n+2}Z^n-\zeta^n\right)\times \\ \times (\operatorname{tg}\alpha-\operatorname{tg}\beta)-\frac{n}{n+1}\left(\frac{1}{n+2}Z^{n+1}-\zeta^{n+1}\right)\left(\frac{\partial f/\partial x}{f}-2\cos^2\beta\operatorname{tg}\beta\frac{\partial\operatorname{tg}\beta}{\partial x}\right)\bigg]. \end{aligned} \tag{12}$$

Вертикальная составляющая  $w(x,z)$  скорости движения ледника в точке  $(x,z)$  представляет собой алгебраическую сумму вертикальной скорости перемещения при движении параллельно ложу за счет наклона последнего и интеграла скорости вертикальной деформации льда от данной точки до ложа \*:

$$\begin{aligned} w(x,z)=u(x,z)\operatorname{tg}\beta-\int_z^{z_{\text{л}}}\dot{e}_z(x,z)dz=u(x,z)\operatorname{tg}\beta+\dot{\bar{e}}_x(Z-\zeta)- \\ -\frac{2}{\theta-1}\left(\frac{\rho g}{k}\cos^2\beta f\right)^n\bigg\{\left[\frac{1}{(n+1)(n+2)}Z^{n+1}+\zeta\left(\frac{1}{n+2}Z^n-\frac{1}{n+1}\zeta^n\right)\right]\times \\ \times (\operatorname{tg}\alpha-\operatorname{tg}\beta)-\frac{n}{(n+1)(n+2)}\zeta(Z^{n+1}-\zeta^{n+1})\left(\frac{\partial f/\partial x}{f}-2\cos^2\beta\operatorname{tg}\beta\frac{\partial\operatorname{tg}\beta}{\partial x}\right)\bigg\}. \end{aligned} \tag{13}$$

\* Действительная скорость вертикального движения отличается от описываемой уравнением (13) вследствие уплотнения льда с глубиной. О методе учета этого фактора см. (10).

Путем дифференцирования (6) получаем уравнение

$$g \cos^2 \beta \left( \operatorname{tg} \alpha + Z \cos^2 \beta \operatorname{tg} \beta \frac{\partial \operatorname{tg} \beta}{\partial x} - f \right) = -(\bar{\theta} - 1)^{1/n} k \bar{e}^{1/n} \left( \frac{\operatorname{tg} \alpha - \operatorname{tg} \beta}{Z} - \frac{1}{n} \frac{\bar{e}_x}{\bar{e}} \frac{\partial \bar{e}_x}{\partial x} \right), \quad (14)$$

связывающее между собой физико-механические свойства льда, напряжение силы тяжести, толщину, форму, скорость деформации и коэффициент трения ледника о ложе в данном вертикальном сечении. Если ледник находится в стационарном состоянии, то имеет место равенство

$$\rho Z \bar{u} = \int_0^x a(x) dx, \quad (15)$$

где  $a$  — сальдо баланса массы на верхней и нижней границах элементарного столба льда. Из (14) и (15) получаем дифференциальное уравнение стационарного ледника:

$$\rho g \cos^2 \beta \left( \operatorname{tg} \alpha + Z \cos^2 \beta \operatorname{tg} \beta \frac{\partial \operatorname{tg} \beta}{\partial x} - f \right) = -\frac{1}{n} (\bar{\theta} - 1)^{1/n} k \frac{1}{Z^{1/n}} \left[ \frac{a}{\rho} + \bar{u} (\operatorname{tg} \alpha - \operatorname{tg} \beta) \right]^{1/n} \times \left[ \frac{\frac{e}{\rho} \operatorname{tg} \alpha - \bar{u} \left( \frac{\partial \operatorname{tg} \alpha}{\partial x} - \frac{\partial \operatorname{tg} \beta}{\partial x} \right)}{a/\rho + \bar{u} (\operatorname{tg} \alpha - \operatorname{tg} \beta)} - (n-2) \frac{\operatorname{tg} \alpha - \operatorname{tg} \beta}{Z} \right], \quad (16)$$

где  $e = -\partial a / \partial z$  — «энергия оледенения» (11).

В нестационарном состоянии скорость изменения толщины и высоты поверхности ледника, согласно (15), составляет

$$\frac{dZ}{dt} = -\frac{dz_n}{dt} = \frac{a}{\rho} + \bar{u} (\operatorname{tg} \alpha - \operatorname{tg} \beta) - \bar{e}_x Z, \quad (17)$$

а скорость изменения угла наклона поверхности

$$\frac{d \operatorname{tg} \alpha}{dt} = \frac{e}{\rho} \operatorname{tg} \alpha + Z \frac{\partial \bar{e}_x}{\partial x} - 2 \bar{e}_x (\operatorname{tg} \alpha - \operatorname{tg} \beta) - \bar{u} \left( \frac{\partial \operatorname{tg} \alpha}{\partial x} - \frac{\partial \operatorname{tg} \beta}{\partial x} \right). \quad (18)$$

Приведенные соотношения дают возможность анализировать взаимосвязи между динамическими характеристиками, морфологией, климатическими условиями и интенсивностью геологической деятельности ледников, а также определять направление и скорость их эволюции.

При некоторых дополнительных допущениях дано также приближенное решение пространственной задачи, отличающееся значительно большей сложностью.

Поступило  
26 VII 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> П. А. Шумский, Основы структурного ледоведения, Изд. АН СССР, 1955.  
<sup>2</sup> Р. А. Shumsky, Ass. Int. Hydrol. Sci., Publ., 47, 1958. <sup>3</sup> M. Lagally, Ergebnisse der kosmischen Physik, 11, Gerlands Beiträge zur Geophysik, 2 Supplementband, Leipzig, 1933. <sup>4</sup> E. Orowan, J. Glaciol., 1, 231 (1949). <sup>5</sup> J. F. Nye, Proc. Roy. Soc., A, 207, 554 (1951). <sup>6</sup> J. W. Glen, Proc. Roy. Soc., A, 228, 519 (1955). <sup>7</sup> C. Somigliana, Atti d. Accad. Nazion. d. Lincei, Cl. Sci. fis.-mat. e natur., 30, 291, 323, 360 (1921). <sup>8</sup> J. F. Nye, J. Glaciol., 2, 82, 103 (1952). <sup>9</sup> J. F. Nye, Proc. Roy. Soc., A, 239, 113 (1957). <sup>10</sup> П. А. Шумский, ДАН, 126, № 4, 767 (1959). <sup>11</sup> П. А. Шумский, Энергия оледенения и жизнь ледников, М., 1947.



К. К. ВЕНТЕР и академик АН ЛатвССР С. А. ГИЛЛЕР

# НИТРОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ $\alpha$ , $\beta$ -НЕНАСЫЩЕННЫХ АЛЬДЕГИДОВ И КЕТОНОВ ФУРАНОВОГО РЯДА

В наших предыдущих сообщениях были изложены результаты исследования реакций конденсации 5-нитрофурфураля с ацетальдегидом (<sup>1</sup>) и нитрование монофурфурилиденацетона (I) (<sup>2</sup>).

Второй указанный способ получения нитрофуранов обладает рядом преимуществ перед методом конденсации 5-нитрофурфураля и его производных с карбонилсодержащими соединениями. Поэтому определенный интерес представляет исследовать возможность синтеза замещенных  $\alpha$ , $\beta$ -ненасыщенных альдегидов и кетонов 5-нитрофуранового ряда путем нитрования соответствующих фурановых соединений.

Несмотря на отдельные попытки осуществить такой путь синтеза, он до последнего времени не увенчался успехом. Так, Сасаки (<sup>3</sup>) сообщает о безуспешных опытах нитрования  $\beta$ -(фурил-2)-акролеина (II) и монофурфурилиденацетона (I), а Сайкахи с сотр. (<sup>4</sup>) получил при попытке нитрования  $\alpha$ -метил- $\beta$ -(фурил-2)-акролеина (III) ацетилнитратом лишь смолистые продукты уплотнения исходных веществ.

Нам удалось успешно осуществить нитрование  $\beta$ -(фурил-2)-акролеина (II) и некоторых его  $\alpha$ -алкил-(III-VI) и  $\alpha$ -алкоксиметилпроизводных (VII и VIII) (см. табл. 1) с применением отличных от использованных предыдущими авторами условий нитрования, которые сводятся, во-первых, к проведению реакции при низкой температуре (от  $-25$  до  $-30$ ) и, во-вторых, к прибавлению малых добавок концентрированной серной кислоты в качестве катализатора. Присутствие  $H_2SO_4$ , по-видимому, настолько повышает концентрацию и скорость образования ионов нитрония ( $NO_2^+$ ) в растворе уксусного ангидрида (<sup>5-7</sup>), что реакция нитрования превалирует над побочными реакциями.

В табл. 1 показаны выходы и свойства синтезированных указанным путем  $\alpha$ , $\beta$ -ненасыщенных альдегидов нитрофуранового ряда (X-XXIII).

Предполагаемый механизм реакции нитрования  $\alpha$ , $\beta$ -ненасыщенных альдегидов фуранового ряда показан в следующей схеме:

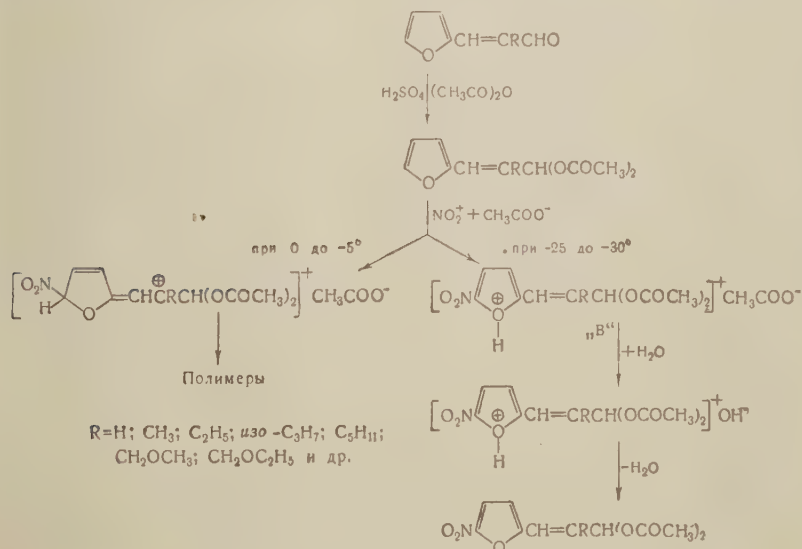


Таблица 1

## Продукты нитрования и их производные

Исходное соединение $\text{HC}=\text{CH}-\text{CH}=\text{C}-\text{CH}=\text{C}-\text{CO}-\text{R}_1$ $\text{R}_1$	Структурная формула продукта $(\text{Y}=\text{O}_2\text{N}-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}-\text{C}-\text{CH}=\text{C}-)$ $\text{R}_2$	Т. пл., °C	Выход, %	С, %		Н, %		N, %		Ультрафиолетовые абсорбционные спектры $\lambda$ , м $\mu$ ( $\epsilon \cdot 10^{-5}$ )
				найд.	выч.	найд.	выч.	найд.	выч.	
$\text{R}_1=\text{H}; \text{R}_2=\text{H}$	(II) $\text{YCH}(\text{OCOCH}_3)_2$ $\text{YCHO}$ $\text{YCH}=\text{NNHCONH}_2$	97—98 117—118 242 (разл.)	25—30* 90 92	48,93 50,48 —	49,03 50,31 —	4,17 3,10 —	4,12 3,02 —	5,22 8,45 25,01	5,20 8,38 24,99	342 (13,00); 222 (13,10) 343 (16,20); 237 (11,80) 392 (23,90); 292 (22,80)
$\text{R}_1=\text{CH}_3; \text{R}_2=\text{H}$	(III) $\text{YCH}(\text{OCOCH}_3)_2$ $\text{YCHO}$ $\text{YCO}=\text{NNHCONH}_2$	113—114 94,5—95,5 240 разл.	42* 94 93	50,81 53,23 45,46	50,87 53,04 45,38	4,45 4,10 4,37	4,63 3,90 4,23	5,21 7,65 23,31	4,95 7,73 23,52	350 (16,86); 231 (19,60) 347 (21,40); 284 (8,30); 244 (22,00) 395 (24,00); 292 (19,60)
$\text{R}_1=\text{C}_2\text{H}_5; \text{R}_2=\text{H}$	(IV) $\text{YCH}(\text{OCOCH}_3)_2$ $\text{YCHO}$ $\text{YCH}=\text{NNHCONH}_2$	100—101 74—75 219—220 (разл.)	21* 92 91	52,70 55,51 —	52,52 55,38 —	4,93 4,57 —	5,09 4,65 —	4,97 7,38 22,21	5,71 7,18 22,56	350 (16,50); 232 (18,80) 350 (16,50); 255 (5,80); 245 (9,20)
$\text{R}_1=\text{iso-C}_3\text{H}_7; \text{R}_2=\text{H}$	(V) $\text{YCH}=\text{NNHCONH}_2$	214 (разл.)	17*	49,40	49,62	5,32	5,30	21,43	21,04	390 (16,70); 292 (16,20) 224 (9,56)
$\text{R}_1=\text{C}_6\text{H}_{11}; \text{R}_2=\text{H}$	(VI) $\text{YCH}=\text{NNHCOCH}_2\text{CN}$	162—163	37*	—	—	—	—	17,96	17,60	385 (24,00); 284 (29,40)
$\text{R}_1=\text{CH}_2\text{OCH}_3; \text{R}_2=\text{H}$	(VII) $\text{YCHO}$ $\text{YCH}=\text{NNHCONH}_2$	118—119 222—223 (разл.)	17* 95	51,54 44,89	51,19 44,78	4,36 4,60	4,30 4,51	6,50 21,24	6,63 20,89	345 (14,40); 243 (7,80) 393 (21,40); 292 (18,70)
$\text{R}_1=\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5; \text{R}_2=\text{H}$	(VIII) $\text{YCH}=\text{NNHCONH}_2$	219—220 (разл.)	17*	—	—	—	—	19,62	12,85	388 (20,60); 293 (20,00); 247 (10,04); 224 (11,72)
$\text{R}_1=\text{H}; \text{R}_2=\text{C}(\text{Cl})_3$	(IX) $\text{YCOC}(\text{CH}_3)_3$	108—109	34*	59,10	59,19	5,80	5,87	6,33	6,28	347 (21,10); 243 (12,00)



Первоначальным элементарным актом, очевидно, является образование оксониевого катиона В, существующего в растворе уксусного ангидрида.

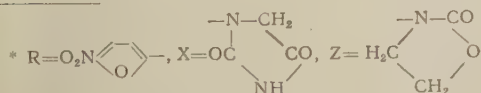
При вылипании реакционной смеси после окончания нитрования в ледяную воду сперва выпадает маслообразный промежуточный продукт, который при дальнейшем перемешивании с водой превращается в конечный твердый нитропродукт.

Как известно, в согласии с воззрением Фрера и Джонсона (<sup>10</sup>), Клаусон-Коса и Факториа (<sup>11</sup>) и других (<sup>12</sup>, <sup>13</sup>) аналогичным промежуточным продуктам, образующимся при нитровании ацидофобных фуранов, приписывается структура 2-ацетокси-5-нитро-2,5-дигидрофуранов (А). При воздействии щелочных агентов последний легко отщепляет уксусную кислоту. Однако такое строение (А) не в состоянии объяснить наблюдаемую в нашем случае легкость превращения так называемого «промежуточного» в конечный нитропродукт одним только воздействием воды.

При нитровании упомянутых в табл. 1 α,β-ненасыщенных альдегидов II—VIII структура образующихся маслообразных промежуточных продуктов, по-видимому, лучше отвечает строению оксониевого соединения В<sup>+</sup>CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> в приведенной схеме. Таким образом, в данном случае удастся еще раз показать наличие малостабильных промежуточных оксониевых

Таблица 2

Соединение *	Т. пл., °С	N, %	
		найд.	выч.
RCH=C(CH <sub>3</sub> )CH=NNHCO—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N ** (XXV)	236—7 (разл.)	19,02	18,66
RCH=C(CH <sub>3</sub> )CH=NNHCOCH <sub>2</sub> CN (XXVI)	243—4 (разл.)	21,54	21,37
RCH=C(CH <sub>3</sub> )CH=NZ (XXVII)	244—6 (разл.)	15,55	15,84
RCH=C(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )CH=NNHCOCH <sub>2</sub> CN (XXVIII)	219 (разл.)	20,40	20,28
RCH=C(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )CH=NZ (XXIX)	220—221 (разл.)	15,01	15,05
RCH=C(изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> )CH=NNHCSNH <sub>2</sub> (XXX)	185—4 (разл.)	19,66	19,85
RCH=C(изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> )CH=NNHCOCH <sub>2</sub> CN (XXXI)	185—6 (разл.)	18,94	19,30
RCH=C(изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> )CH=NX (XXXII)	229—230 (разл.)	18,29	18,29
RCH=C(C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> )CH=NNH-  -NO <sub>2</sub> (XXXIII)	159—160	16,84	16,78
RCH=C(CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub> )CH=NNHCSNH <sub>2</sub> (XXXIV)	186 (разл.)	19,66	19,71
RCH=C(CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub> )CH=NNHCO—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N ** (XXXV)	190 (разл.)	17,18	16,96
RCH=C(CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub> )CH=NNHCOCH <sub>2</sub> CN (XXXVI)	188 (разл.)	18,89	19,17
RCH=C(CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub> )CH=NOH (XXXVII)	189—140	12,48	12,39
RCH=C(CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub> )CH=NX (XXXVIII)	разл. >250	17,90	18,18
RCH=C(CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub> )CH=NZ (XXXIX)	175—7 (разл.)	14,29	14,24
RCH=C(CH <sub>2</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )CH=NNHCOCH <sub>2</sub> CN (XL)	192—4 (разл.)	18,33	18,30
RCH=C(CH <sub>2</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )CH=NX (XLI)	232—5 (разл.)	17,11	17,39
RCH=C(CH <sub>2</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )CH=NZ (XLII)	176—7 (разл.)	13,50	13,59
RCH=CHC(CH <sub>3</sub> )=NNHCSNH <sub>2</sub> (XLIII)	210 (разл.)	22,20	22,04
RCH=CHC(CH <sub>3</sub> )=NNHCOCH <sub>2</sub> CN (XLIV)	225 (разл.)	21,53	21,37
RCH=CHC(CH <sub>3</sub> )=NOH (XLV)	175—7 (разл.)	14,43	14,28
RCH=CHC(CH <sub>3</sub> )=NNHCO—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N ** (XLVI)	225 (разл.)	18,74	18,66
RCH=CHC(CH <sub>3</sub> )=NNHCOR ** (XLVII)	235—6 (разл.)	16,62	16,77
RCH=CHC(CH <sub>3</sub> )=NNHCO—C=CH—CH=CB <sub>2</sub> (XLVIII)	215—7 (разл.)	11,75	11,42
RCH=CHC(CH <sub>3</sub> )=N—N=C(CH <sub>3</sub> )CH=CHR (XLIX)	188—9	15,65	15,64
RCH=CHC(CH <sub>3</sub> )=NN(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH)COCONH <sub>2</sub> (L)	181—5 (разл.)	18,15	18,06
RCH=CHC(CH <sub>3</sub> )=NNH-  -NO <sub>2</sub> (LI)	257 (разл.)	19,06	19,38



\*\* C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N-пиридил-4



соединений при нитровании ацидофобных фуранов, о возможном существовании которых одним из нас ранее были высказаны некоторые предположения (<sup>5</sup>, <sup>6</sup>).

В заключение следует отметить, что осуществить указанным путем такое же успешное нитрование альдегидов и кетонов фуранового ряда, содержащих две и более сопряженных двойных связей в боковой цепи, например, 5-(фурил-2)-пентадиен-2,4-ал-1: 1-(фурил-2)-гексадиен-1,3-он-5: 1,5-бис-(фурил-2)-пентадиен-1,4-он-3 и 1,9-бис-(фурил-2)-нонотетраен-1:3,6,8-он-5 не удалось.

Зато сравнительно гладко протекает нитрование 4,4-диметил-1-(фурил-2)-пентен-1-он-3, что осуществлено нами впервые (см. табл. 1, IX).

В табл. 2 приводятся сведения о синтезированных многочисленных производных  $\alpha$ ,  $\beta$ -ненасыщенных нитрофурановых альдегидов и кетонов по карбонильной группе (XXV — LI).

Антибактериальные, противотуберкулезные и фунгистатические свойства этих соединений будут подробнее описаны в одном из следующих сообщений.

### Экспериментальная часть

**Нитрование  $\alpha$ ,  $\beta$ -ненасыщенных альдегидов** (см. табл. 1). К нитрующей смеси, приготовленной из 260 г уксусного ангидрида, 9,4 г очищенной азотной кислоты (<sup>1</sup>) (уд. вес 1,51) и 0,5 г серной кислоты (уд. вес 1,84), прибавляли по каплям при перемешивании в течение часа при  $-30^\circ$  раствор 0,1 моля (фурил-2)-алкеналя II — VIII в 40 мл уксусного ангидрида. После этого продукт нитрования выделяли выливанием реакционной смеси в 500 г льда с 500 мл воды и перемешиванием в течение 3—4 час. Конечные кристаллические диацетаты  $\alpha$ ,  $\beta$ -ненасыщенных 5-нитрофурил-2-алкеналя X, XIII и XVI очищались перекристаллизацией из спирта или тетрагидрофурана. Превращение диацетатов X, XIII и XVI в соответствующие альдегиды XI, XIV и XVII осуществлено нагреванием с 20%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при  $90-95^\circ$  в течение 10 мин.

При нитровании  $\alpha$ ,  $\beta$ -ненасыщенных фурановых альдегидов V — VIII соответствующие конечные нитропродукты не удалось выделить в виде кристаллических соединений. Гидролизом этих веществ 20%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при  $90-95^\circ$  в течение 10 мин. в случае VII выделен кристаллический альдегид XXI, а для других получены соответствующие гидразоны XIX, XX, XXII и XXIII, строение которых доказано элементарным анализом и определением ультрафиолетовых абсорбционных спектров. Максимумы абсорбции последних полностью совпадают с максимумами аналогичных производных известных  $\alpha$ ,  $\beta$ -ненасыщенных 5-нитрофурил-2-алкеналя (<sup>6</sup>).

**Нитрование 4,4-диметил-1-(фурил-2)-пентен-1-он-3 (XI)** проводилось по методике, описанной нами ранее при нитровании монофурфурилидаацетона (I) (<sup>2</sup>).

Институт органического синтеза  
Академии наук ЛатвССР

Поступило  
6 XII 1960

### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> С. А. Гиллер, К. К. Венгер, Изв. АН ЛатвССР, 1958, 115. <sup>2</sup> К. К. Венгер, С. А. Гиллер, Н. О. Салдабол, Изв. АН ЛатвССР, 1959, 99. <sup>3</sup> T. Sasaki, Bull. Chem. Soc. Japan, 27, 398 (1954). <sup>4</sup> H. Saikachi, H. Ogawa, I. Furukawa, H. Hoshida, Pharm. Bull. (Tokyo), 3, 407 (1955). <sup>5</sup> Н. О. Салдабол, С. А. Гиллер, Изв. АН ЛатвССР, 1958, 101. <sup>6</sup> С. А. Гиллер, В сборн. Вопросы использования пентозансодержащего сырья, Рига, 1958, стр. 451. <sup>7</sup> А. В. Топчиев, Нитрование углеводов и других органических соединений, М., 1956. <sup>8</sup> К. К. Ингольд, Механизм реакций и строение органических соединений, М., 1959. <sup>9</sup> А. И. Титов, Усп. хим., 27, 845 (1958). <sup>10</sup> В. Т. Freyre, J. R. Johnson, J. Am. Chem. Soc., 53, 1142 (1931). <sup>11</sup> N. Clauson-Kaas, J. Fakstorp, Acta Chem. Scand., 1, 210 (1947). <sup>12</sup> R. Kimura, J. Pharm. Soc. Japan, 75, 424, 1175 (1955). <sup>13</sup> J. G. Michels, K. J. Hayes, J. Am. Chem. Soc., 80, 1114 (1958). <sup>14</sup> G. A. Benford, Ch. K. Ingold, J. Chem. Soc., 1938, 929.

Академик А. А. ГРИНБЕРГ и М. И. ГЕЛЬФМАН

# К ВОПРОСУ ОБ УСТОЙЧИВОСТИ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ДВУХВАЛЕНТНОЙ ПЛАТИНЫ СОЕДИНЕНИЯ ТЕТРАМИНОВОГО ТИПА

Соединения тетраминового типа, содержащие в своем составе комплексный ион  $[PtA_4]^{2+}$ , где А—молекулы аммиака или амина, изучены достаточно хорошо. Вместе с тем сведений о термодинамической устойчивости этих комплексных ионов в литературе нет. Из препаративных данных известно, что молекулы аммиака, а также жирных аминов по тенденции к комплексообразованию с ионом двухвалентной платины превосходят  $Cl^-$ ,  $Br^-$  и  $J^-$ .

Что касается относительной прочности комплексов с аммиаком и аминами, то некоторые выводы могут быть сделаны из литературы. Чатт и Гамлен (1), изучая равновесия типа



нашли, что для случая  $A = NH_3$   $\log K = 7,8$ , а для случая  $A = CH_3NH_2$   $\log K = 8,6$ . Отсюда следует, что молекулы метиламина удерживаются во внутренней сфере прочнее, чем молекулы аммиака.

Изучение кислотных свойств комплексов четырехвалентной платины с аммиаком и жирными аминами (2) показало, что константа кислотной диссоциации вновь синтезированного иона  $[Pt(CH_3NH_2)_4NH_3Cl]^{3+}$  составляет  $K_1 = 1,7 \cdot 10^{-7}$ , в то время как соответствующая величина для иона  $[Pt(NH_3)_5Cl]^{3+}$  при тех же условиях равна  $6,4 \cdot 10^{-9}$ . Поэтому можно сделать вывод, что молекула метиламина, будучи координирована во внутренней сфере  $Pt^{IV}$ , в большей степени деформирована, чем молекула аммиака.

Настоящая работа посвящена определению общих констант нестойкости ионов  $[PtA_4]^{2+}$ , содержащих во внутренней сфере молекулы аммиака, метиламина, этиламина и этилендиамина.

## Экспериментальная часть

Определение общих констант нестойкости комплексных тетраминов двухвалентной платины производилось потенциометрическим методом, примененным нами ранее для исследования платинитов (3). Производилось измерение э. д. с. цепей



при различных концентрациях комплексов и аддендов.

Измерения велись по обычной компенсационной схеме с потенциометром ПРТВ-49 и стрелочным гальванометром. Сосуды с исследуемыми электродами и насыщенный каломелевый электрод находились в термостате при температуре  $18 \pm 0,5$ . Электроды были изготовлены из платиновой жести размером  $20 \times 10$  мм<sup>2</sup> и покрыты электролитически платиновой чернью.

Практически измерения осуществлялись следующим образом. В специальные сосуды вводились 10 мл раствора аммиака или соответствующего амина определенной концентрации. В раствор вносилась навеска комплекса

и, наконец,  $\text{KNO}_3$  в количестве, необходимом для поддержания в растворе постоянной ионной силы, равной единице. Затем в раствор погружался электрод и солевой мостик, заполненный 1N раствором  $\text{KNO}_3$ . Сосуд погружался в термостат, и раствор насыщался азотом. Измерения производились во времени с момента растворения соли до установления практически постоянного значения потенциала.

Исследуемые вещества синтезировались следующим образом.

**Тетрамминплатохлорид**  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ . Из хлороплатинита калия получалась соль Пейроне <sup>(4)</sup>, при растворении которой в избытке аммиака и последующей кристаллизации выделялся нужный тетрамин. Для сравнения опыты проводились также с тетрамином, полученным по методу Гильденгершеля <sup>(5)</sup> непосредственно из платинита.

**Тетраметиламинплатохлорид**  $[\text{Pt}(\text{CH}_3\text{NH}_2)_4]\text{Cl}_2$ . Из хлороплатинита калия синтезировались цис-дихлордидиметиламинплатина, затем цис-дихлордидиметиламинплатина <sup>(6)</sup>, при растворении которой в избытке метиламина был получен в растворе тетрамин. Раствор концентрировался до сиропообразного состояния, и при охлаждении выделялись кристаллы тетраметиламинплатохлорида.

**Тетраэтиламинплатохлорид**  $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)_4]\text{Cl}_2$ . К раствору хлороплатинита добавлялось рассчитанное количество раствора этиламина. На другой день к раствору с выпавшим осадком приливалось еще такое же количество этиламина, осадок растворялся при постоянном помешивании на кипящей бане, раствор концентрировался и после охлаждения спиртом выделялся тетраэтиламинплатохлорид <sup>(5)</sup>.

**Диэтилендиаминплатохлорид**  $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_2]\text{Cl}_2$  синтезировался аналогично тетраэтиламинплатохлориду. Состав всех четырех веществ был установлен химическим анализом.

Аммиак и амины очищались путем отгонки. Все растворы готовились на дважды перегнанной воде.

Экспериментальные данные, полученные для указанных тетраминов, приведены в табл. 1—4.

Из величин электродных потенциалов вычислялась концентрация ионов  $\text{Pt}^{2+}$  (принимая нормальный потенциал  $\text{Pt}/\text{Pt}^{2+}$  равным 1,2 в) и затем значения общих констант нестойкости по формуле:

$$K^c = \frac{[\text{Pt}^{2+}] \cdot [\text{A}]^4}{[\text{PtA}_4^{2+}]} \quad \text{для } \text{A} = \text{NH}_3, \text{CH}_3\text{NH}_2, \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2;$$

$$K^c = \frac{[\text{Pt}^{2+}] [\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2]^2}{[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2^{2+}]} \quad \text{для } \text{A} = \text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2.$$

Таблица 1  
Определение константы нестойкости  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

$\text{NH}_3$ п. п.	Конц. $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ , мол/л	Конц. $\text{NH}_3$ , мол/л	$E = E_{\text{Pt}} - E_{\text{кал.}}$ , мв	$E_{\text{Pt}}$ , мв	$-\lg[\text{Pt}^{2+}]$	$pK^c$
1	0,0029	$0,92 \cdot 10^{-1}$	2	250	32,8	34,5
2	0,0429	$0,92 \cdot 10^{-1}$	23	271	32,1	34,9
3	0,0024	$4,2 \cdot 10^{-2}$	28	276	31,9	34,7
4	0,0352	$4,2 \cdot 10^{-2}$	46	294	31,3	35,4
5	0,0077	$4,2 \cdot 10^{-3}$	124	372	28,6	36,0
6	0,0418	$4,2 \cdot 10^{-3}$	170	418	27,0	35,1
7	0,0023	$4,2 \cdot 10^{-4}$	246	494	24,4	35,3
8	0,0085	$6,9 \cdot 10^{-4}$	240	488	24,6	35,2
9	0,0356	$6,9 \cdot 10^{-4}$	227	475	25,0	36,2
10	0,0051	$1,2 \cdot 10^{-5}$	403	651	18,9	35,5
11	0,0012	$1,2 \cdot 10^{-5}$	408	656	18,8	36,2

Среднее значение  $pK^c = 35,3$



Наряду с растворами свободных оснований, применялись 1 N растворы азотнокислого аммония (в случае  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ ) и 1 N раствор солянокислого метиламина (в случае  $[\text{Pt}(\text{CH}_3\text{NH}_2)_4]\text{Cl}_2$ ). Концентрации  $\text{NH}_3$  и  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  вычислялись, исходя из констант гидролиза солей и данных измерения pH в исследуемых растворах. Экспериментальные данные и расчет констант нестойкости для этих растворов приведены в №№ 10, 11 (табл. 1) и №№ 8—10 (табл. 2).

Таблица 2

Определение константы нестойкости  $[\text{Pt}(\text{CH}_3\text{NH}_2)_4]^{2+}$

№№ п. п.	Конц. $[\text{Pt}(\text{CH}_3\text{NH}_2)_4]\text{Cl}_2$ , мол./л	Конц. $\text{CH}_3\text{NH}_2$ , мол./л	$E = E_{\text{Pt}} -$ $- E_{\text{кал}}$ , мВ	$E_{\text{Pt}}$ , мВ	$-\lg[\text{Pt}^{2+}]$	$\text{pK}^c$
1	0,002	$1,45 \cdot 10^{-2}$	—45	203	34,4	39,1
2	0,0361	$1,45 \cdot 10^{-2}$	—41	207	34,2	40,1
3	0,0022	$1,58 \cdot 10^{-3}$	15	263	32,3	40,8
4	0,0337	$1,58 \cdot 10^{-3}$	66	314	30,6	40,3
5	0,0026	$1,45 \cdot 10^{-4}$	186	434	26,4	39,4
6	0,0384	$1,45 \cdot 10^{-4}$	215	463	25,4	39,3
7	0,0291	$1,45 \cdot 10^{-5}$	282	530	23,1	40,9
8	0,0021	$2,3 \cdot 10^{-6}$	348	596	20,8	40,5
9	0,001	$1,55 \cdot 10^{-6}$	374	622	19,9	40,1
10	0,0083	$3,46 \cdot 10^{-6}$	338	586	21,2	40,7

Среднее значение  $\text{pK}^c = 40,1$

Таблица 3

Определение константы нестойкости  $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)_4]^{2+}$

№№ п. п.	Конц. $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)_4]\text{Cl}_2$ , мол./л	Конц. $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ , мол./л	$E = E_{\text{Pt}} -$ $- E_{\text{кал}}$ , мВ	$E_{\text{Pt}}$ , мВ	$-\lg[\text{Pt}^{2+}]$	$\text{pK}^c$
1	0,0019	$3,8 \cdot 10^{-2}$	—45	203	34,4	37,4
2	0,0154	$3,8 \cdot 10^{-2}$	—19	229	33,5	37,3
3	0,059	$3,8 \cdot 10^{-2}$	7	255	32,6	37,1
4	0,0036	$3,9 \cdot 10^{-3}$	85	333	29,9	37,1
5	0,0123	$3,9 \cdot 10^{-3}$	121	369	28,7	36,4
6	0,0608	$3,9 \cdot 10^{-3}$	110	358	29,0	37,4
7	0,0054	$3,9 \cdot 10^{-4}$	222	470	25,2	36,6
8	0,0036	$3,9 \cdot 10^{-5}$	332	580	21,4	36,6
9	0,0216	$3,9 \cdot 10^{-6}$	340	588	21,1	37,1

Среднее значение  $\text{pK}^c = 37,0$

Таблица 4

Определение константы нестойкости  $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_2]^{2+}$

№№ п. п.	Конц. $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_2]\text{Cl}_2$ , мол./л	Конц. $\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$ , мол./л	$E = E_{\text{Pt}} -$ $- E_{\text{кал}}$ , мВ	$E_{\text{Pt}}$ , мВ	$-\lg[\text{Pt}^{2+}]$	$\text{pK}^c$
1	0,003	$1,11 \cdot 10^{-2}$	—54	194	34,7	36,1
2	0,0442	$1,11 \cdot 10^{-2}$	—22	226	33,6	36,2
3	0,0025	$1,11 \cdot 10^{-3}$	—1	247	32,9	36,2
4	0,0547	$1,11 \cdot 10^{-3}$	+9	257	32,5	37,1
5	0,003	$3,14 \cdot 10^{-3}$	—45	203	34,4	36,9
6	0,0307	$3,14 \cdot 10^{-3}$	—25	223	33,7	36,2
7	0,0035	$1,0 \cdot 10^{-4}$	71	319	30,4	36,0
8	0,0262	$1,0 \cdot 10^{-4}$	58	306	30,8	37,2

Среднее значение  $\text{pK}^c = 36,5$

## Обсуждение результатов

Данные, приведенные в табл. 1—4, показывают, что при изменении концентрации комплекса, а также концентрации аддендов в широких пределах (в 1000—10 000 раз) значения константных констант нестойкости остаются постоянными в пределах одного-полутора порядков.

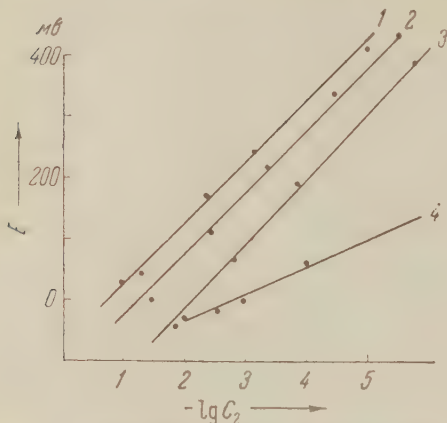


Рис. 1. Зависимость величины электродных потенциалов от концентрации аддендов при постоянной концентрации комплекса  $C_1 = 0,04$  мол/л. 1 —  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ , 2 —  $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)_4]^{2+}$ , 3 —  $[\text{Pt}(\text{CH}_3\text{NH}_2)_4]^{2+}$ , 4 —  $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2]^{2+}$ .

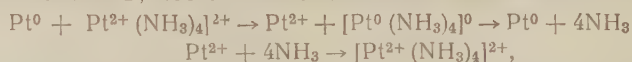
Сравнение устойчивости этилендиаминового комплекса с другими тетраминовыми комплексами непосредственно по величинам констант нестойкости не совсем правильно, так как в выражение для константы первого молярная концентрация адденда входит в квадрате, а для остальных соединений — в четвертой степени. Правильнее сравнивать концентрации ионов  $\text{Pt}^{2+}$  для различных комплексов при постоянных концентрациях комплексов и аддендов. С этой целью построен график зависимости величины э. д. с. от  $\lg C_A$  (рис. 1). Из рис. 1 видно, что из изученных аминов наиболее прочные комплексы образует этилендиамин.

Приведенные в настоящей работе данные интересно сопоставить с ранее описанными для платинитов. Такое сравнение приводит к следующему ряду по величине возрастающей термодинамической устойчивости:

$[\text{PtCl}_4]^{2-}$	$[\text{PtBr}_4]^{2-}$	$<[\text{PtI}_4]^{2-}$	$<[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$<[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)_4]^{2+}$	$<[\text{Pt}(\text{CH}_3\text{NH}_2)_4]^{2+}$	$<[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$	$<[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2]^{2+}$
pK 16,6	20,4	29,6	35,3	37,0	40,1	41,0	

Следует отметить, что изученные комплексные ионы тетраминового типа одновременно характеризуются как значительной термодинамической устойчивостью, так и большой инертностью в смысле Таубе. В то же время очень устойчивый в термодинамическом смысле ион  $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$  обладает большой лабильностью. Инертность тетраминовых комплексов, по-видимому, связана с малым транс-влиянием молекул аммиака и аминов во внутренней сфере двухвалентной платины.

Очень интересно, что эта инертность не препятствует относительно быстрому установлению потенциала на платинированном платиновом электроде. Можно полагать, что и в этих системах имеют место процессы типа



т. е. обмен пластины между комплексным ионом и электродом.

Полученные значения констант нестойкости, разумеется, условны в том смысле, что они рассчитаны, исходя из значения потенциала  $\text{Pt}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Pt}$ , принятого равным 1,2 в. Однако, если бы эта величина в дальнейшем была уточнена, внесение соответствующей поправки не отразится на найденной нами последовательности комплексных ионов по величине устойчивости.

Ленинградский технологический институт  
им. Ленсовета

Поступило  
8 XII 1960

### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> J. Chatt, G. A. Gamlen, J. Chem. Soc., 1956, 2371.
- <sup>2</sup> А. А. Гринберг, Х. И. Гильденгершель, В. В. Сибирская, ЖНХ, 6, № 1 (1961).
- <sup>3</sup> А. А. Гринберг, М. И. Гельфман, ДАН, 133, № 5 (1960).
- <sup>4</sup> В. В. Лебединский, В. А. Голованя, Изв. Сект. платины Инст. общ. и неорг. хим. АН СССР, 20, 95 (1946).
- <sup>5</sup> Х. И. Гильденгершель, ЖНХ, 1, № 3 (1956).
- <sup>6</sup> Х. И. Гильденгершель, ЖНХ, 1, № 8 (1956).

Гильм КАМАЙ и Ю. Ф. ГАТИЛОВ

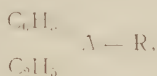
# О РАЗДЕЛЕНИИ АСИММЕТРИЧЕСКИХ АРСОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ АНТИПОДЫ

(Представлено академиком Б. А. Арбузовым 28 IX 1960)

В настоящее время имеется незначительное число работ, посвященных разделению солей асимметрических четвертичных арсониевых соединений общего типа  $RR'R''R'''AsHal$ , где оптическая активность, несомненно, зависит от асимметрического атома мышьяка.

После безуспешных исследований в этом направлении Михаэлиса <sup>(1)</sup> и Уинмилла <sup>(2)</sup> в 1921 г. Берроу и Тернер <sup>(3)</sup> выделили правовращающий компонент йодистого метилфенилбензил- $\alpha$ -нафтиларсония с  $M_D = 12^\circ$ , который при перекристаллизации переходит в неактивную форму. Позднее одним из нас <sup>(4)</sup> разложением  $d$ - $\alpha$ -бромкамфорсульфоновой соли этил- $n$ -пропилпаратолилбензиларсония водным раствором йодистого калия удалось выделить правовращающий компонент йодистого этил- $n$ -пропилпаратолилбензиларсония с  $M_D = 41,5^\circ$ .

Продолжая исследования в этой области, взаимодействием фенилэтилхлорарсина на магниорганические соединения соответствующих галоидоалкилов мы синтезировали различные асимметрические арсины общего типа:



где R — алифатический радикал.

Некоторые физические константы исследованных арсинов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Соединение	Т. кип., °C при 10 мм	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	As, %	
				выч.	найд.
$(C_6H_5)(C_2H_5)(CH_3) \equiv As$	85—86	1,2023	1,5642	38,21	37,98
$(C_6H_5)(C_2H_5)(C_3H_7) \equiv As$	108—109	1,1415	1,5492	33,45	33,28
$(C_6H_5)(C_2H_5)(C_4H_9) \equiv As$	122—123	1,1187	1,5438	31,45	31,27
$(C_6H_5)(C_2H_5)(C_5H_{11}) \equiv As$	133—134	1,0971	1,5371	29,70	29,59
$(C_6H_5)(C_2H_5)(C_6H_{13}) \equiv As$	145—146	1,0862	1,5340	28,20	27,90
$(C_6H_5)(C_2H_5)(C_7H_{15}) \equiv As$	163—164	1,0661	1,5271	26,72	26,53
$(C_6H_5)(C_2H_5)(C_8H_{17}) \equiv As$	171—172	1,0514	1,5221	25,45	25,28
$(C_6H_5)(C_2H_5)(C_9H_{19}) \equiv As$	181—182	1,0327	1,5170	24,29	24,23

Выделенные третичные асимметрические арсины — бесцветные (с неприятным запахом) жидкости, которые легко смешиваются со спиртом, эфиром, бензолом и другими органическими растворителями.

Далее, путем присоединения к некоторым из указанных арсинов бромистого аллила или бромистого бензила были получены следующие асим-



Соединение	Т. пл., °C при 10 мм	As, %		Br, %		Выход, %
		найд.	выч.	найд.	выч.	
$\left[ \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right] \text{As} \left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{C}_3\text{H}_5 \end{array} \right]$ Br	84—85	23,30	23,62	25,10	25,10	93,1
$\left[ \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right] \text{As} \left[ \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_7 \\ \text{C}_3\text{H}_5 \end{array} \right]$ Br	105—106	21,75	21,74	23,06	23,15	93,9
$\left[ \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right] \text{As} \left[ \begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_9 \\ \text{C}_3\text{H}_5 \end{array} \right]$ Br	77—78	20,95	21,14	22,35	22,25	87,8
$\left[ \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right] \text{As} \left[ \begin{array}{c} \text{C}_3\text{H}_7 \\ \text{C}_7\text{H}_7 \end{array} \right]$ Br	154,156	18,95	18,78	20,22	20,33	84,7
$\left[ \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right] \text{As} \left[ \begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_{11} \\ \text{C}_7\text{H}_7 \end{array} \right]$ Br	108—109	17,69	17,60	18,88	18,94	79,2

метрические четырехвалентные арсеновые соединения в кристаллическом виде, некоторые данные о которых сведены в табл. 2.

Полученные асимметрические арсониевые соединения — белые кристаллические вещества, растворимые в спирте, ацетоне, воде и нерастворимые в эфире. Они гигроскопичны. Аллильные производные более гигроскопичны, чем бензильные. Введение бензильного радикала в четвертичные арсониевые соединения приводит к большей устойчивости последних на воздухе.

Таблица 3

№ фракции	Колич., г	Колич. растворит., г	$\alpha_D$	$[\alpha]_D$	$[M]_\alpha$	Разница $\Delta M$
1	0,0441	2	0,35	53,2	347,7	74,7
2	0,1491	2	+1,20	+53,4	+348,3	+75,3
3	0,0187	2	−0,10	−34,2	−222,3	−51,1

бромкамфорсульфоновой кислоты только *d*-π-бромкамфорсульфоновая соль этил-*n*-амилфенилбензиларсония хорошо кристаллизовалась. Остальные соли образовывали сиропообразные вещества.

Опыт разделения бромистого этил-*n*-амилфенилбензиларсония при помощи серебряной соли *d*-π-бромкамфорсульфоновой кислоты проводился следующим образом.

Водный раствор 8,01 г бромистого этил-*n*-амилфенилбензиларсония был прилит к раствору 7,91 г серебряной соли *d*-π-бромкамфорсульфоновой кислоты. После отфильтровывания осадка бромистого серебра вода отгонялась под вакуумом. Оставшаяся в перегонной колбе *d*-π-бромкамфорсульфоновая соль этил-*n*-амилфенилбензиларсония закристаллизовалась. Далее содержимое колбы было растворено в уксусноэтиловом эфире. После отгонки части растворителя и продолжительного стояния выпала первая фракция кристаллов в виде игл, затем после частичного испарения растворителя и дальнейшего стояния была выделена вторая фракция кристаллов. Т. пл. кристаллов первой фракции 159°. Найдено %: As 11,50; C<sub>30</sub>H<sub>42</sub>O<sub>4</sub>SBrAs. Вычислено %: As 11,46.

Т. пл. кристаллов второй фракции 156°. Найдено %: As 11,48; C<sub>30</sub>H<sub>42</sub>O<sub>4</sub>SBrAs. Вычислено %: As 11,46.

Из оставшегося маточного раствора также были выделены кристаллы. Найдено %: As 11,39;  $C_{30}H_{42}O_4SBrAs$ . Вычислено %: As 11,46.

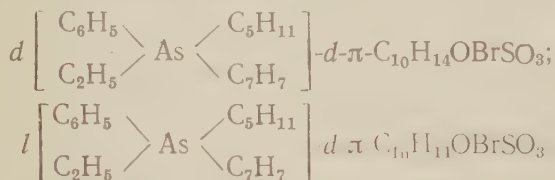
Поляриметрические измерения приведены в табл. 3. Измерения проводились в 3-сантиметровой трубке.

Далее, с целью получения оптических изомеров в чистом виде проводилось разложение диастероизомеров водным раствором бромистого калия. И только разложение диастероизомеров первой фракции привело к положительным результатам — были выделены кристаллы с т. пл. 111°. Найдено %: As 16,99;  $C_{20}H_{28}AsBr$ . Вычислено %: As 17,69.

Поляриметрические измерения показали:  $\alpha_D = +0,10^\circ$ ;  $[\alpha]_D = +16,5^\circ$ ;  $[M]_D = +70,0^\circ$ .

Этот правый компонент довольно быстро переходил в недеятельную форму.

Таким образом, получены правый и левый диастероизомеры:



и выделен *d*-бромистый этил-*n*-амилфенилбензиларсоний с  $[\alpha]_D = +16,5^\circ$ ;  $[M]_D = +70,0^\circ$ .

Химический институт  
Казанского филиала Академии наук СССР

Поступило  
24 IX 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

A. Michaelis, Lieb. Ann., **321**, 159 (1902). <sup>2</sup> Winmill, J. Chem. Soc., **101**, 720 (1912). <sup>3</sup> Burrows, Turner, J. Chem. Soc., **119**, 426 (1921). <sup>4</sup> Гильм Камай, ЖОХ, **4**, 184 (1934).

Д. С. КАМЕНЕЦКАЯ

# О РАЗДЕЛЕНИИ КОМПОНЕНТОВ СПЛАВОВ ПРИ НАЛИЧИИ РАЗНОСТИ ТЕМПЕРАТУР

(Представлено академиком Г. В. Курдюмовым 12 X 1960)

В настоящее время известен ряд методов разделения компонентов смеси: дистилляция, перекристаллизация, зонное плавление, зонная очистка в твердом состоянии и термодиффузия. Все эти методы, за исключением диффузии, основаны на различной растворимости второго компонента в сосуществующих фазах (газ — жидкость, жидкость — кристалл, две модификации твердого тела). Термодиффузия происходит и в однофазном веществе (смесь газов, раствор).

Обычно термодиффузия рассматривается как следствие различия скорости движения компонентов. В настоящей работе мы подходим к вопросу с точки зрения энергетической выгоды термодиффузии. Такое рассмот-

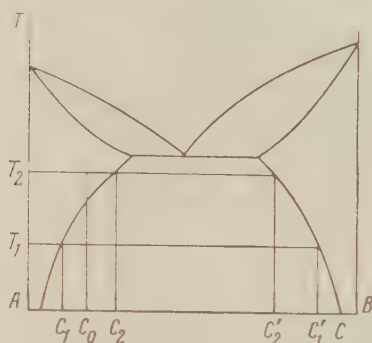


Рис. 1. Диаграмма состояния эвтектического типа

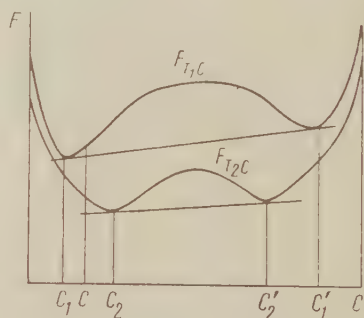


Рис. 2. Кривые зависимости свободной энергии от концентрации для двух температур  $T_1$  и  $T_2$  (см. рис. 1)

рение может дать ответ на вопрос о том, до каких пределов и в каком направлении, без учета скорости движения атомов компонентов, может протекать процесс.

Прежде всего выясним, может ли иметь энергетическую выгоду процесс перераспределения примеси в первоначально однородном твердом теле при условии наличия нагретой зоны. Будем считать, что одна часть тела (стержня) имеет низкую температуру ( $T_1$ ), вторая часть нагрета до более высокой температуры ( $T_2$ ). В качестве примера рассмотрим случай ограниченной растворимости компонентов в твердом состоянии. Обозначим исходную концентрацию примеси в стержне через  $C_0$ , растворимость примеси в твердом веществе, подвергаемом очистке, при температуре  $T_1$  — через  $C_1$ , при температуре  $T_2$  — через  $C_2$  (рис. 1); при этом должно удовлетворяться условие  $C_1 < C_0 < C_2$  (растворимость возрастает с повышением температуры). Может быть рассмотрен и другой случай:  $C_1 < C_0 < C'_2$ . Оценим изменение свободной энергии тела, если при нагревании части



тела до температуры  $T_2$  произойдет перераспределение примеси таким образом, что в холодной части стержня содержание примеси уменьшится ( $C_1$ ) и приблизится к границе растворимости при температуре  $T_1$ , а в горячей части стержня содержание примеси увеличится ( $C_2$ ) и приблизится к границе растворимости при температуре  $T_2$ .

В случае ограниченной растворимости зависимость свободной энергии сплава от концентрации имеет вид, представленный на рис. 2. При температуре  $T_1$  равновесные растворимости равны  $C_1$  и  $C'_1$ , при температуре  $T_2$  —  $C_2$  и  $C'_2$ . Изменение свободной энергии при перераспределении примеси равно:

$$\Delta F = \frac{1}{2} (F_{T_1, C_1} + F_{T_2, C_2} - F_{T_1, C_0} - F_{T_2, C_0}). \quad (1)$$

(Индексы указывают на значения свободной энергии при данных температурах и концентрациях.)

Согласно правилу рычага находим:

$$F_{T_1, C_0} = \frac{C'_1 - C_0}{C'_1 - C_1} F_{T_1, C_1} + \frac{C_0 - C_1}{C'_1 - C_1} F_{T_1, C'_1}. \quad (2)$$

Подставив это выражение в (1) и упростив, получим:

$$2\Delta F = - \frac{C_0 - C_1}{C'_1 - C_1} (F_{T_1, C'_1} - F_{T_1, C_1}) - (F_{T_2, C_0} - F_{T_2, C_2}). \quad (3)$$

Из соотношения (3) видно, что при определенных соотношениях величин, входящих в (3), свободная энергия системы при заданных условиях может уменьшаться ( $\Delta F < 0$ ) и процесс перераспределения примеси будет энергетически выгодным. Это будет иметь место, в частности, при  $F_{T_1, C'_1} > F_{T_1, C_1}$  и  $F_{T_2, C_0} > F_{T_2, C_2}$  (условия достаточные, но не необходимые).

Эффективная очистка холодного конца стержня будет происходить до предела растворимости примеси при температуре этой части стержня. Дальнейшее перераспределение возможно до таких значений  $C_1$  и  $C_2$ , при которых  $\Delta F$  становится равным нулю.

Из рассмотренного выше вытекает, в частности, что при расчете процесса зонного плавления, кроме обычно рассматриваемого перераспределения примесей, связанного с различной растворимостью их в жидкой и твердой фазах, необходимо учитывать также возможное перераспределение, связанное с различием температуры вдоль очищаемого образца.

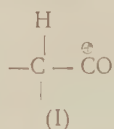
Приведенное рассмотрение применимо и к жидким смесям.

Условие (3) можно конкретизировать, если использовать для свободной энергии  $F_{T, C}$  функцию, выражающую ее зависимость от концентрации и температуры.

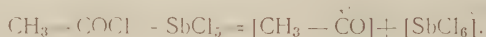
Член-корреспондент АН СССР Д. Н. КУРСАНОВ и В. Н. СЕТКИНА

## О ПРОТОННОЙ ПОДВИЖНОСТИ АТОМОВ ВОДОРОДА ХЛОРИСТОГО АЦЕТИЛА

В настоящее время имеются экспериментальные данные, подтверждающие, что в алифатических ионах карбония атомы водорода при  $\alpha$ -углеродах обладают протонной подвижностью <sup>(1)</sup>. Представляло интерес выяснить, обладают ли протонной подвижностью также и атомы водорода ацилий-ионов типа:



Ионы ацилия представляют собой относительно устойчивые частицы. Еще в 1922 г. Меервейн и Майер-Хюзер установили, что галоидангидриды кислот образуют с солями координационно ненасыщенных металлов (апротонными кислотами) твердые соединения <sup>(2)</sup>. В 1947 г. Зеель и Бауер <sup>(3)</sup> исследовали эти реакции методом кондуктометрического титрования в жидком сернистом ангидриде. Было найдено, что прибавление к хлористому ацетилю пятихлористой сурьмы вызывает, вплоть до достижения эквимолекулярного соотношения этих веществ, быстрый рост электропроводности. С момента достижения эквимолекулярности рост электропроводности практически прекращается. Эти данные привели авторов к выводу, что при взаимодействии хлористого ацетила с пятихлористой сурьмой получается ионизированное вещество, образование которого отвечает уравнению:



В 1959 г. строение этого и аналогичных продуктов присоединения получило дальнейшее убедительное подтверждение в работах Сандху с сотр. <sup>(4)</sup>.

Таким образом, соли, содержащие ацилий-катион, легко могут быть получены. Для решения поставленной нами задачи были изучены реакции изотопного обмена атомов водорода хлористого ацетила при действии на него хлористого дейтерия в присутствии апротонных кислот.

На основании сказанного следовало ожидать, что, если атомы водорода ацилий-ионов (I) действительно обладают способностью вступать в реакции изотопного обмена, то прибавление к соответствующему галоидангидриду апротонной кислоты должно способствовать этой реакции.

В табл. 1 приведены результаты, полученные нами при исследовании кинетики реакции изотопного обмена атомов водорода хлористого ацетила в присутствии и в отсутствие апротонных кислот. Реакции проводились при 25°. Хлористый ацетил был растворен в нитробензоле, содержащем DCl и соответствующую апротонную кислоту. Молярные соотношения компонентов были 1 : 5 : 0,2 : 0,05 соответственно. Константы скорости вычислялись по уравнению реакций первого порядка.

Табл. 1 показывает, что ожидаемый нами эффект имеет место. Это позволяет утверждать, что атомы водорода в ацилий-ионах обладают протонной подвижностью.

Интересно заметить, что скорость водородного обмена хлористого ацетила в растворе нитробензола с DCl, в присутствии сильных апротонных

кислот, значительно ниже скорости водородного обмена алкилхлоридов в тех же условиях<sup>(5)</sup>. Так например, скорость водородного обмена хлористого изопропила с DCl в присутствии 5 мол. % FeCl<sub>3</sub> в растворе нитробензола при 25° настолько велика, что практически не может быть измерена, в то время как константа скорости водородного обмена хлористого ацетила в тех же условиях составляет лишь  $28 \cdot 10^{-6}$  сек<sup>-1</sup>. Этот факт, вероятно, объясняется особенностями строения ацилий-ионов, у которых положительный заряд распределен между карбониевым углеродом и связанным с ним кислородом.

Данные табл. 1 показывают также, что апротонные кислоты различной силы ускоряют реакцию изотопного обмена водородов хлористого ацетила в различной степени. Аналогичное явление мы наблюдали при изучении водородного обмена галоидных алкилов<sup>(6)</sup>. Существенно, что по силе оказываемого ими эффекта апротонные кислоты в обоих случаях располагаются в одинаковые ряды.

Интересно также отметить, что и в отсутствие апротонных кислот хлористый ацетил способен, хотя и очень медленно, подвергаться водородному обмену. Вероятно, и в этом случае водородный обмен связан с ионизацией молекулы хлористого ацетила.

#### Экспериментальная часть\*

Хлористый ацетил (т. кип. 50—51°) очищали перегонкой на колонке эффективностью 30 т. т. Следы хлористого водорода удалялись прибавлением в перегонную колбу диметиланилина.

Нитробензол и апротонные кислоты (хлорное железо, пятихлористая сурьма, хлористый алюминий, хлорное олово, трехфтористый бор и сулема) очищали так же, как и в опытах с алкилхлоридами<sup>(5)</sup>.

Опыты по водородному обмену хлористого ацетила. Навески апротонных кислот растворяли в нитробензоле (насыщенном хлористым дейтерием) в атмосфере сухого азота в специальной камере<sup>(5)</sup>. Раствор помещали в термостат, прибавляли хлористый ацетил, и через определенные промежутки времени часть раствора перекачивали (под давлением сухого азота) в перегонную колбу. Из отобранных проб хлористый ацетил выделяли отгонкой в вакууме, при той же температуре, при которой проводился опыт. Следы хлористого водорода (дейтерия) из хлористого ацетила удаляли обработкой диметиланилином, после чего хлористый ацетил перегоняли в вакууме и очищали многократным «перемораживанием» в вакууме в сосуды, охлаждаемые твердой углекислотой. Чтобы избежать контакта хлористого ацетила с влагой воздуха, в последний сосуд помещали кварцевую ампулу объемом 0,1—0,2 мл и наполняли хлористым ацетилом. Содержимое ампулы сжигали в токе сухого кислорода, и в воде сжигения определяли содержание дейтерия\*\*.

Подробное описание кинетических опытов приводим для двух примеров.

а. Водородный обмен хлористого ацетила с DCl в нитробензоле. 8,27 г (105,3 ммоль) хлористого ацетила растворяли в 60,97 г нитробензола, содержащего 1,4% хлористого дейтерия (495,7 ммоль нитробензола и 22 ммоль DCl избыточной утяжеленности 80 000 г/мл). Раствор помещали в термостат при 25°, и через определенные промежутки времени отбирали пробы объемом 15—20 мл, из которых хлористый ацетил выделяли указанным выше способом. Результаты приведены в табл. 2.

\* Опыты проводились при участии Л. Е. Андреевой.

\*\* Изотопный анализ проводили Н. В. Кислякова и Н. Ф. Миронова.



б. Водородный обмен хлористого ацетила с DCl в нитробензоле, в присутствии FeCl<sub>3</sub>. 1,07 г (6,6 ммоль) безводного хлорного железа растворяли в 80,17 г нитробензола, содержащего 1,12 г DCl (642,7 ммоль нитробензола и 30 ммоль DCl, и. п. в. с.

Таблица 2

Таблица 3

Продол- жит., мин.	И.п.в.с.* хлористого ацетила, γ/мл		K <sub>в.о.</sub> ·10 <sup>6</sup> , сек. <sup>-1</sup>
	вычислено	найдено	
1040	5010	595	0,92
1330	5010	738	1,13
4070	5010	1418	1,08
5590	5010	2204	1,56

Продол- жит., мин.	И. п. в. с. хлористого ацетила, γ/мл		K <sub>в.о.</sub> ·10 <sup>6</sup> , сек. <sup>-1</sup>
	вычислено	найдено	
125	4900	948	29
185	4900	1250	27
240	4900	1600	27
1385	4900	4960	—

\* И. п. в. с. — избыточная плотность воды сжигания.

80 000 γ/мл). К полученному раствору добавляли 10,93 г (139,2 ммоль) хлористого ацетила. Смесь помещали в термостат при 25°, и пробы отбирали так же, как и в предыдущем опыте (см. табл. 3).

в. Водородный обмен хлористого ацетила с DCl в нитробензоле, в присутствии MeHal<sub>x</sub>. Результаты опытов по водородному обмену хлористого ацетила с DCl в растворе нитробензола, в присутствии различных апротонных кислот, представлены в табл. 4. Молярные соотношения компонентов составляли соответственно 1:5:0,3:0,1.

Таблица 4

MeHal <sub>x</sub>	K <sub>в.о.</sub> ·10 <sup>6</sup> сек. <sup>-1</sup>
Отсутствует	1
SnCl <sub>4</sub>	17
BF <sub>3</sub>	25
AlCl <sub>3</sub>	25
SbCl <sub>5</sub>	26
FeCl <sub>3</sub>	44

г. Водородный обмен хлористого ацетила с DCl. В свежеперегнанный хлористый ацетил пропускали при комнатной температуре хлористый дейтерий. Через 3 суток раствор обрабатывали диметиланилином и хлористый ацетил очищали обычным путем. Найденная и. п. в. с. хлористого ацетила составляла 1720 γ/мл.

С помощью метода изотопного обмена обнаружено, что атомы водорода в хлористом ацетиле обладают протонной подвижностью и вступают в реакцию водородного обмена с хлористым дейтерием. Установлено, что в присутствии апротонных кислот FeCl<sub>3</sub>, SbCl<sub>5</sub>, AlCl<sub>3</sub>, SnCl<sub>4</sub>, BF<sub>3</sub> и HgCl<sub>2</sub> скорость реакции водородного обмена значительно возрастает, причем наибольшее ускоряющее действие проявляет FeCl<sub>3</sub>, наименьшее HgCl<sub>2</sub>.

Полученные нами экспериментальные данные согласуются с представлениями о том, что водородный обмен хлористого ацетила обусловлен образованием ацилий-ионов.

Институт элементоорганических соединений  
Академии наук СССР

Поступило  
24 XI 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

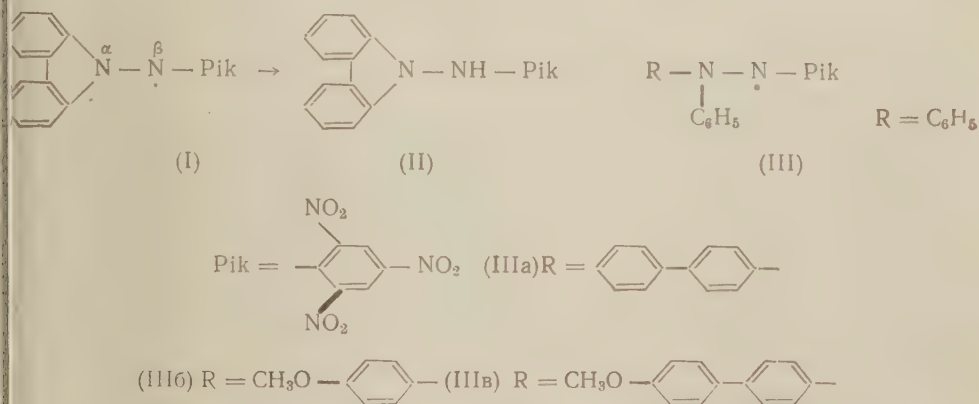
- <sup>1</sup> В. Н. Сеткина, Д. Н. Курсанов, Е. В. Быкова, Проблемы кинетики и катализа, 9, 234 (1957); Д. Н. Курсанов, Е. В. Быкова, В. Н. Сеткина, Изв. АН СССР, ОХН, 1958, № 7, 809; Д. Н. Курсанов, Е. В. Быкова, В. Н. Сеткина, Изв. АН СССР, ОХН, 1959, № 11, 2007. <sup>2</sup> Н. Меервейн, Н. Маьер-Нюсер, J. prakt. Chem., 134, 51 (1932). <sup>3</sup> F. Seel, H. Bauer, Zs. Naturforsch., 2b, 397 (1947). <sup>4</sup> R. Paul, D. Singh, S. Sandhu, J. Chem. Soc., 1959, 315, 319, 322; R. Manhas, R. Paul, S. Sandhu, J. Chem. Soc., 1959, 325; J. Singh, R. Paul, S. Sandhu, J. Chem. Soc., 1959, 845. <sup>5</sup> Д. Н. Курсанов, В. Н. Сеткина, ДАН (послано в печать). <sup>6</sup> В. Н. Сеткина, Д. Н. Курсанов, Е. В. Быкова, Изв. АН СССР, ОХН, 1959, № 4, 751; В. Н. Сеткина, Д. Н. Курсанов, Е. В. Быкова, VIII Менделеевский съезд. Реф. докл. и сообщ., № 2, М., 1959, стр. 412.

Р. О. МАТЕВОСЯН, Е. Г. ГАБРИЭЛЬЯН, А. К. ЧИРКОВ и И. Я. ПОСТОВСКИЙ

# СРАВНИТЕЛЬНАЯ ДЕГИДРИРУЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ НЕКОТОРЫХ ДИАРИЛПИКРИЛГИДРАЗИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ

(Представлено академиком М. М. Шемякиным 8 X 1960)

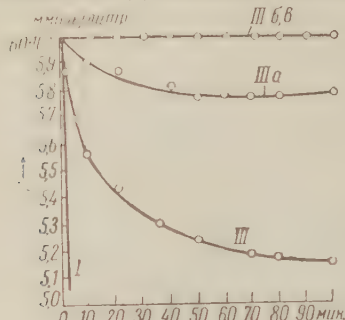
При работе с пикрилгидразильными радикалами нами было замечено, что N-карбазилпикрилазот (I) гораздо быстрее, чем  $\alpha, \alpha$ -дифенил- $\beta$ -пикрилгидразил (III) дегидрирует гидрохинон и ароматические амины, переходя при этом в N-карбазилпикриламмин (II) (1).



При более подробном изучении свойств N-карбазилпикрилазота (I) выяснилось, что этот радикал дегидрирует не только указанные соединения, но даже бензол, что не удается осуществить при помощи радикала (III). Так, темно-фиолетовый раствор радикала (I) в бензоле через несколько минут становится оранжевым (цвет амина (II)). При хроматографировании над  $\text{I}_2\text{O}_5$  свежеприготовленного раствора радикала в бензоле образуется уже при соприкосновении с адсорбентом вещество оранжевого цвета, которое после проявления избытком бензола и упаривания бензольного элюата дает вещество с т. пл. 239—241°, идентифицированное по пробе смешения с N-карбазилпикриламином (II).

Высокая дегидрирующая способность радикала (I) указывает на большую локализацию в нем неспаренного электрона у  $\beta$ -атома азота, чем в радикале (III). Очевидно, это связано с тем, что  $\alpha$ -атом азота, находясь в составе копланарной системы карбазильного остатка, имеет большую возможность предоставить свои электроны для участия в сопряжении с  $\pi$ -электронами бензольных колец, чем в случае (III). В связи с этим, в меньшей степени осуществляется взаимодействие электронов  $\alpha$ -атома с неспаренным электроном  $\beta$ -атома. Это согласуется с данными, полученными из анализа спектров сверхтонкой структуры электронного парамагнитного резонанса

радикалов (I) и (III), согласно которым в радикале (III) неспаренный электрон равномерно распределен между  $\alpha$ - и  $\beta$ -атомами азота, а в случае радикала (I) смещен в сторону одного из них <sup>(2)</sup>. Поэтому представляло

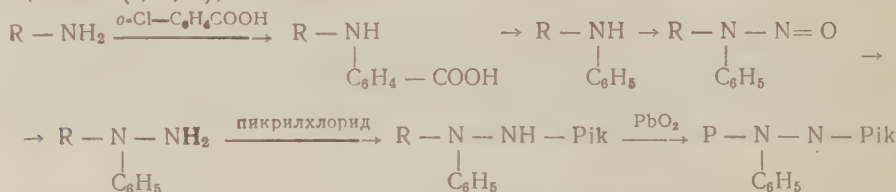


интерес, по возможности, количественно охарактеризовать дегидрирующую способность гидразильных радикалов, содержащих остатки различного строения (III, IIIa, б, в).

Радикалы (III б, в) были получены впервые, радикал (IIIa) описан нами ранее. Ради

Рис. 1. Кривые скорости реакции дегидрирования дифениламина радикалами: арбазилпикрилзатот (I); дн-фенилпикрилгидразил (III); бифенилфенилпикрилгидразил (IIIa), *n*-метоксидифенилпикрилгидразил (IIIб), *n*-метоксибифенилфенилпикрилгидразил (IIIв)

калы синтезированы по методу, приведенному подробнее в предыдущих сообщениях <sup>(1, 3, 4)</sup>, по схеме:



Анализы и константы ранее неописанных промежуточных и конечных продуктов приведены в табл. 1.

Все радикалы глубоко окрашенные вещества. На воздухе хлороформные растворы радикалов в пределах нескольких часов не изменяют интенсивность окраски, что проверено фотоколориметрированием растворов.

При добавлении к растворам гидразиллов дифениламина, в зависимости от строения радикала, с различной скоростью протекает дегидрирование амина и радикал превращается в гидразин оранжевого цвета. Это позволило проследить процесс дегидрирования фотоколориметрированием растворов. (Фотоколориметр ФЭК-М, концентрация раствора радикала  $6 \cdot 10^{-2}$  ммоль/л,

Таблица 1

Соединение	Y	Т. пл., °С	Выход, %	Вид кристаллов под микроскопом	Эмпирическая формула	N, %	
						найд.	вычисл.
	—NO	81—82	80	Призмы пепельного цвета	$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2$	12,55	12,27
	—NH <sub>2</sub>	43—46	30	Бесцветные пластинки	$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{ON}_2$	13,19	13,08
	—NH—Pik	132—133	70	Призмы красного цвета	$\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2^*$	16,27	16,47
	—N—Pik	96—97	75	Пластинки почти черного цвета	$\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$	16,38	16,50
	—COCH <sub>3</sub>	128—130	45	Бесцветные иглы	$\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}$	4,53	4,41
	—NH	140—141	80	Блестящие перламутровые пластинки	$\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{ON}$	5,17	5,09
	—NO	139—140	60	Длинные иглы салатного цвета	$\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2$	9,48	9,21
	—NH <sub>2</sub>	148—150	25	Бесцветные крупные иглы (пучки)	$\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{ON}_2$	9,89	9,65
	—NH—Pik	110—112	55	Пластинки кирпичного цвета	$\text{C}_{25}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}_2^{**}$	13,81	13,97
	—N—Pik	105—107	40	Мелкие призмы почти черного цвета	$\text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2$	14,16	14,00

\* Найдено %: С 53,47; Н 3,61

Вычислено %: С 53,65; Н 3,55

\*\* Найдено %: С 59,78; Н 3,98

Вычислено %: С 59,88; Н 3,82.



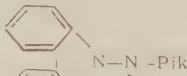
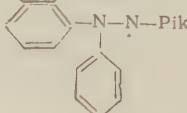
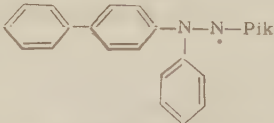
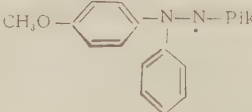
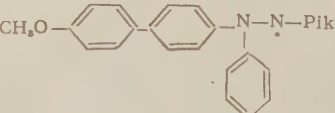
концентрация дифениламина  $6 \cdot 10^{-1}$  ммоль/л, температура опыта  $40,0^\circ$ , термостат Вобзера).

Результаты фотоколориметрических измерений, указывающих на сравнительную скорость дегидрирования дифениламина различными радикалами, приведены на рис. 1.

Как видно из приведенных на рис. 1 кривых, дифениламин в условиях опыта наиболее активно дегидрируется карбазольным радикалом (I) и не дегидрируется радикалами (IIIб, в), содержащими метоксильные группы. Электронодонорное влияние метоксила, очевидно, сказывается в увеличении электронной плотности у  $\alpha$ -атома азота, что обеспечивает большее взаимодействие неспаренного электрона  $\beta$ -атома азота с электронами  $\alpha$ -атома азота, т. е. большую делокализацию неспаренного электрона и тем самым обуславливает малую реакционную способность, повышенную стабильность этих радикалов. Естественно, что наряду с электронным влиянием групп играет роль и пространственное строение остатков. Эти сложные взаимоотношения между электронным и пространственным строением, с одной стороны, и стабильностью пикрилгидразильных радикалов — с другой, по-видимому, будут проясняться по мере получения новых экспериментальных данных.

В табл. 2 приведены результаты измерения ширины линии э. п. р. полученных радикалов между точками максимального наклона  $\Delta H_{м. н.}$ . Измерения проводились в слабых полях  $H_0 = 20$  эрст. в кристаллических образцах радикалов на установке, описанной ранее <sup>(5)</sup>. Как видно из данных таблицы, ширина линии поглощения, характеризующая величину обменных взаимодействий неспаренного электрона в кристаллических образцах изученных радикалов, укладывается в том же порядке, как и данные фотоколориметрирования процесса дегидрирования дифениламина этими радикалами.

Таблица 2

Радикал	$\Delta H_{м. н.}$
	$0,52 \pm 0,01$
	$1,0 \pm 0,01$
	$1,11 \pm 0,01$
	$2,6 \pm 0,01$
	$7,3 \pm 0,01$

Уральский политехнический институт  
им. С. М. Кирова

Поступило  
26 IX 1960

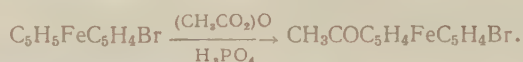
#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Р. О. Матевосян, И. Я. Постовский, А. К. Чирков, ЖОХ, 36, 3186 (1960). <sup>2</sup> Н. S. Jagger, J. Chem. Phys., 21, 761 (1953). <sup>3</sup> Р. О. Матевосян, И. Я. Постовский, А. К. Чирков, ЖОХ, 29, 858 (1959). <sup>4</sup> И. Я. Постовский, Р. О. Матевосян, А. К. Чирков, ЖОХ, 29, 3106 (1959). <sup>5</sup> А. К. Чирков, А. А. Кокин, ЖЭТФ, 34, 1223 (1958).

Академик А. Н. ЕСМЕЯНОВ, В. А. САЗОНОВА и В. Н. ДРОЗД

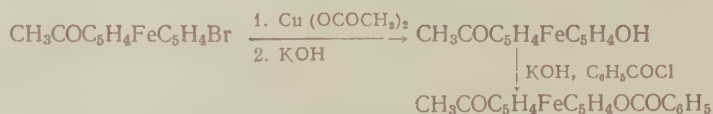
# О РЕАКЦИЯХ ГАЛОИДОПРОИЗВОДНЫХ ЭТИЛ- И АЦЕТИЛФЕРРОЦЕНА

В настоящей работе изучен обмен брома на нуклеофильные группы в присутствии солей меди в 1'-бром-1-ацетилферроцене и 1'-бром-1-этилферроцене. 1'-Бром-1-ацетилферроцен получен ацилированием бромферроцена уксусным ангидридом в присутствии фосфорной кислоты, подобно получению ацетилферроцена (1), с 54% выходом:

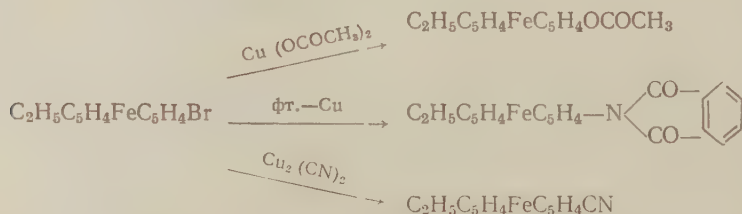


Ацетильная группа находится в другом циклопентадиенильном кольце, что подтверждено отсутствием в и.к. спектре частот 1000 и 1100 см<sup>-1</sup>, характерных для соединений ферроцена с незамещенным циклопентадиенильным кольцом.

Оказалось, что бром в этом соединении заменяется на ацетокси-группу в присутствии ацетата меди гораздо труднее, чем бром в бромферроцене (2); даже 5-часовое кипячение реагентов в водном спирте не приводит к полному исчезновению галоида. Чтобы отделить продукт реакции от непрореагировавшего 1'-бром-1-ацетилферроцена, реакционная смесь подвергалась гидролизу, и выделялся 1'-окси-1-ацетилферроцен; последний хорошо бензоилируется по Шоттен-Бауманну



Если 1'-бром-1-ацетилферроцен восстановить, что очень легко (в течение 5 мин.) осуществляется по Клемменсену, до 1'-бром-1-этилферроцена, то галонид в полученном соединении обладает примерно той же подвижностью, что и бром в бромферроцене: легко заменяется на ацетокси-, фтал-имидо- и циан-группы при нагревании с соответствующими солями меди



1'-Ацетокси-1-этилферроцен, так же как и ферроценилацетат (3), гидролизуются щелочью, при этом образуется 1'-окси-1-этилферроцен, который бензоилируется по Шоттен-Бауманну в 1'-бензоилокси-1-этилферроцен. 1-Циан-1'-этилферроцен гидролизован в 1'-этилферроцен-1-карбоновую

ислоту, идентичную с кислотой, полученной Н. А. Несмеяновым и О. А. Ретовым <sup>(4)</sup> восстановлением 1'-ацетилферроцен-1-карбоновой кислоты.

1'-Фталимидо-1-этилферроцен при нагревании с гидразингидратом дает кидкий 1'-амино-1-этилферроцен, который ацетилирован в 1'-ацетамино-этилферроцен.

### Экспериментальная часть

**1'-Бром-1-ацетилферроцен.** Смесь 10 г бромферроцена, 0 мл уксусного ангидрида и 10 мл фосфорной кислоты (из 2 частей 85%  $H_3PO_4$  и 1 части  $P_2O_5$ ) нагрета на кипящей водяной бане при перемешивании в течение 5 мин., охлаждена льдом и вылита в раствор соды. После нейтрализации смесь экстрагирована эфиром, эфирная вытяжка профильтрована, промыта водой, высушена над  $MgSO_4$ , и эфир отогнан. Остаток растворен в небольшом количестве бензола, разбавлен петролевым эфиром и хроматографирован на  $Al_2O_3$ . Петролевым эфиром вымывает непрореагировавший бромферроцен, бензол или эфир — 1'-бром-1-ацетилферроцен. Получено 6,2 г 1'-бром-1-ацетилферроцена (54% от теории), т. пл. 61,5—63° (из гексана). Кетон хорошо растворим в бензоле, эфире, спирте; труднее — в петролевым эфире.

Найдено %: С 47,21; 47,22; Н 3,82; 3,70; Br 25,46; 25,76; Fe 18,26; 18,15

$C_{12}H_{11}FeOBr$ . Вычислено %: С 46,95; Н 3,61; Br 26,03; Fe 18,20

Получен оксим с т. пл. 109,5—111,5° (из водного спирта).

Найдено %: С 44,68; 44,79; Н 3,78; 3,76; Br 25,02; 25,20;

Fe 17,80; 17,81; N 4,07; 4,12

$C_{12}H_{12}FeOBrN$ . Вычислено %: С 44,76;

Н 3,76;

Br 24,82;

Fe 17,34;

N 4,35

**1'-Окси-1-ацетилферроцен.** К кипящему раствору 1,0 г 1'-бром-1-ацетилферроцена в 20 мл спирта добавлен горячий раствор 3 г ацетата меди в 20 мл воды, и смесь кипятилась под азотом на водяной бане в течение 40 мин. Затем смесь разбавлена водой, экстрагирована эфиром, эфир промыт небольшим количеством воды, высушен над  $MgSO_4$  и отогнан. Оставшееся масло дает положительную пробу на галонд. Оно гидролизировано под азотом при кипячении (10 мин.) в растворе 5 мл спирта и 10 мл 10% КОН. Спирт отогнан. Непрореагировавший кетон экстрагирован эфиром; получено 0,23 г кетона. Через щелочной раствор пропущен  $CO_2$ ; 1'-окси-1-ацетилферроцен экстрагирован эфиром; эфир промыт небольшим количеством воды, отогнан под азотом, а остаток перекристаллизован под  $N_2$  из воды. Получено 0,21 г 1'-окси-1-ацетилферроцена (26% от теории), т. пл. 115,5—118,5° (под азотом).

Найдено %: С 58,65; 58,51; Н 5,02; 5,08; Fe 23,09; 23,09

$C_{12}H_{12}FeO_2$ . Вычислено %: С 59,05;

Н 4,96;

Fe 22,88

На воздухе несколько устойчивее, чем оксиферроцен; легко окисляется в растворах.

**1'-Бензоилокси-1-ацетилферроцен.** 1'-Окси-1-ацетилферроцен (0,21 г) растворен в 10 мл 10% КОН и бензоилирован по Шоттен-Бауманну 0,5 мл хлористого бензоила. Получено 0,23 г 1'-бензоилокси-1-ацетилферроцена (77% от теории), т. пл. 84—85° (из смеси циклогексана с гексаном 2 : 1).

Найдено %: С 65,50; 65,74; Н 4,66; 4,67; Fe 16,07; 15,83

$C_{19}H_{16}O_3Fe$ . Вычислено %: С 65,54;

Н 4,63;

Fe 16,04



**1 - Бром - 1 - этилферроцен.** 8 г цинковой пыли амальгамировано 0,8 г сулемы в 32 мл разбавленной HCl (1 : 20). Через 10 мин. жидкость сдкантирована, добавлен раствор 2,0 г 1'-бром-1-ацетилферроцена в 20 мл уксусной кислоты и 20 мл конц. HCl. Смесь кипятилась с обратным холодильником около 5 мин. до исчезновения темно-вишневой окраски кетона. Затем смесь охлаждена, отфильтрована от цинка, цинк промыт эфиром. Фильтрат разбавлен водой, экстрагирован эфиром; соединенные эфирные вытяжки промыты водой, 10% KOH, водой, и эфир отогнан. Остаток в *n*-гексане хроматографирован на  $Al_2O_3$ ; гексан отогнан, вещество перегнано в вакууме. Получено 1,46 г (77% от теории) 1'-бром-1-этилферроцена. Т. кип. 110—112° (1,2 мм);  $n_D^{20}$  1,6238;  $d_4^{20}$  1,5584.

Найдено %: C 49,42; 49,35; H 4,55; 4,54; Br 27,34; 27,23; Fe 19,28; 19,5  
 $C_{12}H_{13}FeBr$ . Вычислено %: C 49,18; H 4,47; Br 27,28; Fe 19,06

**Обмен галоида в 1' - бром - 1 - этилферроцене на окси - группу.** 1' - Бензоилокси - 1 - этилферроцен. К кипящему раствору 1,3 г 1'-бром-1-этилферроцена в 35 мл спирта добавлен горячий раствор 3,5 г ацетата меди в 35 мл воды, и смесь кипятилась на водяной бане в течение 15 мин. Реакционная смесь разбавлена водой, экстрагирована эфиром; эфирная вытяжка промыта водой, 5% KOH, водой, высушена над  $MgSO_4$ , эфир отогнан. Оставшееся масло не содержит галоида. 1'-Ацетоксн-1-этилферроцен при перегонке в вакууме при 1,2 мм изменяется, и поэтому он использован для дальнейшей работы неперегнанным.

Раствор 0,3 г 1'-ацетоксн-1-этилферроцена в 4 мл спирта и 4 мл 10% KOH кипятился в течение 15 мин.; спирт отогнан, раствор охлажден, отфильтрован. При пропускании  $CO_2$  1'-оксн-1-этилферроцен выделяется жидким. Он снова растворен в щелочи и бензоилирован по Шоттен-Бауманну. Получено 0,26 г (71% от теории) 1'-бензоилокси-1-этилферроцена, т. пл. 42,5—44,5° (из метанола при охлаждении сухим льдом).

Найдено %: C 68,33; 68,27; H 5,43; 5,44; Fe 16,75; 16,54  
 $C_{19}H_{18}FeO_2$ . Вычислено %: C 68,28; H 5,43; Fe 16,71

**1' - Фталимидо - 1 - этилферроцен.** Смесь 0,5 г 1'-бром-1-этилферроцена с 1,5 г фталимида меди нагрета под азотом при 135—140° в течение 1,5 час. Затем смесь многократно промыта эфиром. Эфирная вытяжка тщательно промыта 10% KOH, водой, высушена над  $MgSO_4$  и эфир отогнан. Оставшееся темно-красное масло галоида не содержит при высушивании в вакууме над  $P_2O_5$  кристаллизуется. Получено 0,44 г (72% от теории) 1'-фталимидо-1-этилферроцена, т. пл. 81,5—82,5° (из метанола).

Найдено %: C 66,90; 66,72; H 4,75; 4,75; Fe 15,78; 15,67; N 4,06; 3,9  
 $C_{20}H_{17}FeO_2N$ . Вычислено %: C 66,87; H 4,77; Fe 15,55; N 3,90

**1' - Ацетамино - 1 - этилферроцен.** 0,4 г 1'-фталимидо-1-этилферроцена в 6 мл спирта кипятились под азотом с 0,6 мл гидразингидрата в течение 30 мин. Смесь разбавлена водой, экстрагирована эфиром, эфир промыт 10% KOH, водой; амин извлечен 10% HCl, при добавлении щелочи выделяется в виде масла 1'-амино-1-этилферроцен, который извлечен эфиром. После отгонки эфира получено 0,19 г (77% от теории) амина, который ацилирован 0,7 мл уксусного ангидрида в 1,5 мл абс. пиридина. Получено 0,19 г (85% от теории) 1'-ацетамино-1-этилферроцена, т. пл. 69,5—70,5° (из смеси бензола с гексаном 2 : 1).

Найдено %: C 62,15; 62,05; H 6,37; 6,52; Fe 19,90; 19,90; N 5,48; 5,3  
 $C_{14}H_{17}FeNO$ . Вычислено %: C 62,01; H 6,32; Fe 20,60; N 5,17

**1 - Циан - 1' - этилферроцен.** Смесь 0,4 г 1'-бром-1-этилферроцена с 1,5 г цианистой меди нагрета под азотом при 135—140° в течение 104

50 мин. Реакционная смесь промыта эфиром, эфир испарен, и остаток хроматографирован на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Бензол вымывает 1-циан-1'-этилферроцен. Получено 0,26 г (80% от теории), т. пл. 28—29° (из гексана при охлаждении сухим льдом).

Найдено %: С 65,25; 65,25; Н 5,45; 5,76; N 5,72; Fe 23,72; 23,57<sup>1</sup>  
 $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{FeN}$ . Вычислено %: С 65,30; - Н 5,48; N 5,86; Fe 23,36

После многочасового гидролиза в водно-спиртовом растворе КОН при кипячении получается 1'-этилферроцен-1-карбоновая кислота, т. пл. 74,5—76,5°, смешанная проба с заведомым образцом плавится без депрессии. Литературные данные: т. пл. 75,5—77,5°<sup>(4)</sup>.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
2 XII 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> P. J. Graham, R. V. Lindsey et al., J. Am. Chem. Soc., 79, 3416 (1957).  
<sup>2</sup> А. Н. Несмеянов, В. А. Сазонова, В. Н. Дрозд, ДАН, 130, 1030 (1960).  
<sup>3</sup> А. Н. Несмеянов, В. А. Сазонова, В. Н. Дрозд, ДАН, 129, 1060 (1959). <sup>4</sup> Н. А. Несмеянов, О. А. Реутов, ДАН, 115, 518 (1957).

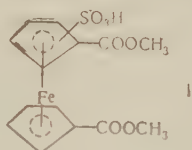
Ник. А. НЕСМЕЯНОВ и Б. Н. СТРУНИН

## СУЛЬФИРОВАНИЕ АЦИЛЬНЫХ И КАРБМЕТОКСИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ФЕРРОЦЕНА

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 15 X 1960)

Недавно мы получили 1-карбоксиферроцен-1'-сульфоновую кислоту и описали ряд ее производных (<sup>1</sup>). В настоящей работе реакция сульфирования впервые распространена на другие соединения ферроцена.

1,1'-Дикарбметоксиферроцен удалось просульфировать раствором серного ангидрида в дихлорэтано. К 0,025 моля этого эфира в 50 мл дихлорэтана добавили в течение часа раствор 0,037 моля серного ангидрида в том же растворителе при 0°. После полуторачасового перемешивания при 20° продукты реакции извлекли водой, избыток серной кислоты осадили хлористым барием, и прозрачному раствору дали испариться в токе теплого воздуха почти досуха. Оставшиеся желтые кристаллы промыли на фильтре ацетоном и эфиром. Выход 60%, считая на чистую сульфокислоту I. Однако сульфокислота содержит значительную примесь ее железной соли, образовавшейся при частичном разрушении ферроцена. Сульфокислота I была идентифицирована в виде ее хлорангидрида. Хлорангидриды ферроцен-сульфоновых кислот хорошо получают следующим способом.



К взвеси 0,01 моля сульфокислоты (или ее свинцовой соли) в 15 мл дихлорэтана добавили 0,05 моля  $\text{PCl}_3$ , через 30 мин. добавили порциями за 1 час 0,015 моля  $\text{PCl}_5$ . После часового нагревания при 50—60° смесь профильтровали, раствор по охлаждению обработали ледяной водой, промыли 2 раза водой и 1% раствором соды, высушили над хлористым кальцием, и растворитель удалили в токе воздуха. Хлорангидрид ферроцен-1,1'-дисульфоновой кислоты был получен с 95% выходом (из ее свинцовой соли). Выход хлорангидрида сульфокислоты I составлял 50%, считая на чистую исходную сульфокислоту. Этот хлорангидрид был перекристаллизован из эфира, бутилового спирта и смеси этих растворителей (1 : 1), после чего имел т. пл. 96—97°.

Найдено %: C 42,17; 42,01; H 3,38; 3,34; Fe 14,01; 13,79; Cl 8,95; 8,77  
 $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_6\text{ClFe}$ . Вычислено %: C 41,97; H 3,27; Fe 13,94; Cl 8,85

Уже после первой перекристаллизации температура плавления повышается лишь незначительно; это, вероятно, говорит о том, что мы имеем дело с одним из двух возможных изомеров, которые могли образоваться в результате сульфирования.

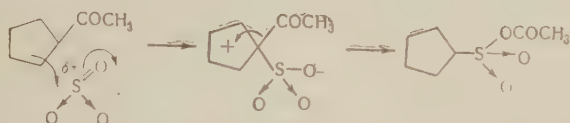
Казалось возможным, что при сульфировании 1,1'-диацетилферроцен будет вести себя подобно 1,1'-дикарбметоксиферроцену. Однако в резуль-



гате этой реакции\* и последующей обработки ее продуктов  $\text{PCl}_5$  нам удалось выделить только ферроцен-1,1'-дисульфохлорид с 25% выходом (75% на вошедший в реакцию — 1,1'-диацетилферроцен).

Найдено %: С 31,60; 31,78; Н 2,11; 2,05; Fe 14,63; 14,43; Cl 18,90 18,57  
 $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_4\text{S}_2\text{Cl}_2\text{Fe}$ . Вычислено %: С 31,55; Н 2,10; Fe 14,58; Cl 18,51

Таким образом, обе ацетильные группы, заместились на сульфогруппы\*\*. Скорее всего, сначала образуется смешанный ангидрид по следующей схеме



Этот ангидрид легко гидролизуется при последующей обработке.

При наличии в ацильных заместителях более громоздких радикалов, таких как фенил или циклогексил, уже не происходит замены ацила на сульфогруппу (вероятно, вследствие пространственных затруднений). 1,1'-Дибензоилферроцен при обработке серным ангидридом в дихлорэтано (в тех же условиях) не изменяется, 1,1'-ди-(гексагидробензонл)-ферроцен разрушается на 45%, и 40% его возвращается без изменения. Последний из этих кетонов был получен нами по Фриделю — Крафту с 30% выходом. Т. пл. 135—135,5° (из спирта).

Найдено %: С 71,42; 71,33; Н 7,58; 7,60; Fe 13,61; 13,17  
 $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{Fe}$ . Вычислено %: С 70,94; Н 7,44; Fe 13,74

Ацетилферроцен мы просульфировали диоксансульфотриоксидом в дихлорэтано, и с выходом 50—60% получили 1-ацетилферроцен-1'-сульфоновую кислоту. К раствору 7 г ацетилферроцена в 50 мл дихлорэтана добавили при 0° взвесь диоксансульфотриоксида (из 3,1 г диоксана и 3,0 г  $\text{SO}_3$ ) в 25 мл дихлорэтана. После часового стояния при 0° и 5-часового при 20° продукты реакции извлекли минимальным количеством воды. Вытяжки промыли хлороформом, и водному раствору дали испариться в токе воздуха досуха. Остаток многократно промыли ацетоном, получили 2,3 г золотистых кристаллов, представляющих собой, по всей видимости, железную соль 1-ацетилферроцен-1'-сульфоновой кислоты, которую перекристаллизовали из уксусной кислоты.

Найдено %: С 38 11; 37,92; Н 4,04; 4,10; S 8,28; 8,36;  
 Fe 22,93; 22,67  
 $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{S}_2\text{O}_8\text{Fe}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Вычислено %: 37,93; Н 4,24; S 8,24;  
 Fe 22,04

Ацетонный раствор (после промывания кристаллов) содержал свободную сульфокислоту. Этот раствор был обработан избытком диазометана в эфире. Получено 2,4 г метилового эфира 1-ацетилферроцен-1'-сульфоновой кислоты. После трех перекристаллизаций из метанола т. пл. 79,5—81°.

Найдено %: С 48,40; 48,47; Н 4,36; 4,28; S 9,82; 9,84; Fe 17,70; 17,97  
 $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{SO}_4\text{Fe}$ . Вычислено %: С 48,49; Н 4,38; S 9,95; Fe 17,34

И.-к. спектр этого эфира показывает, что сульфогруппа и ацетил находятся в разных циклах молекулы ферроцена. При сульфировании ацетил-

\* Условия реакции: к 0,06 моля 1,1'-диацетилферроцена в 150 мл дихлорэтана добавили при перемешивании (0°) 0,09 моля  $\text{SO}_3$  в 100 мл дихлорэтана. Через 2 часа при 0° и 2 часа при 20° реакционную смесь обрабатывали, как это описано при получении сульфокислоты I.

\*\* Подобный результат был получен Крекелером в 1886 г. при сульфировании ацетоферона пиросерной кислотой (2,9).

ферроцена в более жестких условиях (избыток серного ангидрида, в дихлорэтано, нагревание при 60—80°) наряду с 1-ацетилферроцен-1'-сульфоновой образуется ферроцен-1,1'-дисульфоновая кислота, идентифицированная в виде ее метилового эфира.

Таким образом, производные ферроцена, содержащие один электрофильный заместитель ( $-\text{COOH}$  или  $-\text{COOCH}_3$  <sup>(1)</sup>,  $-\text{SO}_3\text{H}$  <sup>(4)</sup> или  $-\text{COSiH}_3$ ), гладко сульфируются диоксансульфотриоксидом на холоду при этом замещение идет в свободное кольцо. Если в обоих кольцах ферроцена имеются электрофильные заместители, реакция затрудняется. Так эфир ферроцен-1,1'-дикарбоновой кислоты сульфируется серным ангидридом в дихлорэтано, но не диоксансульфотриоксидом. 1,1'-диацетилферроцен не сульфируется, но обменивает ацетильные группы на сульфогруппы; 1,1'-добензоил — и 1,1'-ди-(гексагидробензоил)-ферроцены не сульфируются. Нам не удалось просульфировать и ферроцен-1,1'-дисульфохлорид ни избытком серного ангидрида в дихлорэтано (кипячение, 3 часа), ни на гретании (50°) с 40% олеумом.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
26 X 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Ник. А. Несмеянов, О. А. Реутов, Изв. АН СССР, ОХН, 1959, № 5, 926. <sup>2</sup> К. Kekule, Ber., 19, 674 (1886). <sup>3</sup> К. Kekule, Ber., 19, 262 (1886). <sup>4</sup> А. Н. Несмеянов, Э. Г. Перевалова, С. С. Чуранов, ДАН, 114, 335 (1957).

С. М. СКУРАТОВ и С. М. ШТЕХЕР

НЕКОТОРОЕ УТОЧНЕНИЕ ЗНАЧЕНИЯ ПОСТОЯННЫХ В СХЕМЕ  
В. М. ТАТЕВСКОГО ДЛЯ РАСЧЕТА ТЕПЛОТ ГОРЕНИЯ АЛКАНОВ

(Представлено академиком А. А. Баландиным 16-IX-1960)

Для расчета ряда физико-химических свойств алканов, в частности теплот их горения, в настоящее время предложено несколько адитивных схем (<sup>1-11</sup>). Одной из наиболее последовательных и дающей хорошие совпадения с опытными данными является схема, предложенная В. М. Татевским (<sup>6</sup>).

В этой схеме все связи C—C и C—H в молекуле алкана различаются в зависимости от того, являются ли участвующие в них атомы углерода первичными (C<sub>1</sub>), вторичными (C<sub>2</sub>), третичными (C<sub>3</sub>) или четвертичными (C<sub>4</sub>). Таким образом, возможны десять подтипов углерод-углеродной связи: C<sub>1</sub>—C<sub>1</sub> (только в этане), C<sub>1</sub>—C<sub>2</sub>, C<sub>1</sub>—C<sub>3</sub>, C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>—C<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>—C<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>—C<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>—C<sub>3</sub>, C<sub>3</sub>—C<sub>4</sub>, C<sub>4</sub>—C<sub>4</sub> и три подтипа связи C—H: C<sub>0</sub>—H (только в метане), C<sub>1</sub>—H, C<sub>2</sub>—H, C<sub>3</sub>—H.

Численное значение некоторых физико-химических свойств алкана (показатель преломления, молекулярный объем, теплота горения и образования и др.) можно получить суммированием некоторых констант — «вкладов», приходящихся на долю перечисленных подтипов углерод-углеродных связей («вклады» связей C—H в этой схеме распределены по «вкладам» связей C—C).

Числовые величины констант «вкладов», приходящиеся на каждую связь, могут быть найдены при сопоставлении соответствующих уравнений с опытными данными.

Приведем вычисленные В. М. Татевским величины вкладов соответствующих связей для расчета теплот горения (при 25°) алканов в газообразном и жидком состоянии:

Подтипы связей	C <sub>1</sub> —C <sub>2</sub>	C <sub>1</sub> —C <sub>3</sub>	C <sub>1</sub> —C <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> —C <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> —C <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> —C <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> —C <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> —C <sub>4</sub>	C <sub>4</sub> —C <sub>4</sub>
Вклады									
жидкость	263,238	226,993	208,679	156,231	120,454	102,696	85,551	68,904	—
газ	265,17	228,48	210,01	157,41	121,35	103,35	86,45	69,40	53,22

Здесь отсутствует вклад связи C<sub>4</sub>—C<sub>4</sub> для расчета теплоты горения алканов в жидком состоянии. Во время составления схемы автор не имел опытных данных ни для одного алкана, в молекуле которого была бы связь C<sub>4</sub>—C<sub>4</sub> и теплота горения которого в жидком состоянии была бы известна\*. Что же касается вклада связи C<sub>4</sub>—C<sub>4</sub> для вычисления теплоты горения алканов в газообразном состоянии, то эта величина была вычислена автором схемы на основании единственного имевшегося в то время экспериментального значения теплоты горения 2,2,3,3-тетраметилбутана. В. М. Татевский отметил (<sup>6,18</sup>) малую надежность этой величины, так как теплота горения этого вещества экспериментально определялась для твердого состояния (<sup>13</sup>), а теплота горения его в газообразном состоянии была вычислена с учетом оценки теплоты его сублимации (<sup>14</sup>).

Нами была измерена теплота горения при 25° 2, 2, 3, 3-тетраметилгексана в жидком состоянии; величина ее найдена равной 1619,1 ± 0,5 ккал/моль\*\*

\* Работа Джонсона, Прозена и Россини (<sup>12</sup>), в которой сообщается теплота горения 2, 2, 3, 3-тетраметилпентана, была использована В. М. Татевским только в последней публикации (<sup>18</sup>).

\*\* Методика определения теплоты горения, синтез и очистка вещества аналогичны тем, которые описаны в работах (<sup>15,16</sup>).



Используя это значение и ранее определенную величину теплоты горения 2,2,3,3-тетраметилпентана (<sup>12</sup>), мы имели возможность вычислить вклады связи  $C_1-C_1$  для расчета теплоты горения алканов как в жидком, так и в газообразном состоянии.

Таблица 1

Соединение, по которому была найдена величина	Вклад связи $C_4-C_4$ (жидкость)	Вклад связи $C_4-C_4$ (газ)
2,2,3,3-тетраметилгексан	53,55	54,20*
2,2,3,3-тетраметилпентан	53,77	54,32
2,2,3,3-тетраметилбутан	—	(53,22)**
Среднее...	53,66	54,29

\* Теплота испарения была рассчитана нами по полуэмпирическому соотношению (<sup>17</sup>).

\*\* Взято из работы В. М. Татевского (\*).

В настоящей работе (из теплоты горения 2,2,3,3-тетраметилгексана), совпадают с их значениями, найденными по данным работы (<sup>12</sup>) (из теплоты горения 2,2,3,3-тетраметилпентана). Отклонение в  $\sim 1$  ккал величины, приведенной для этого вклада в работе Татевского, следует отнести, по-видимому, за счет неточности оценки теплоты сублимации этого вещества.

2. В настоящее время наиболее достоверными значениями вклада связи  $C_1-C_1$  следует считать 53,66 ккал/моль для расчета теплоты горения алканов в жидком состоянии и 54,29 ккал/моль для расчета теплот горения алканов в газообразном состоянии.

Полученные величины позволяют рассчитывать теплоты горения всех алканов, имеющих в молекуле связи  $C_4-C_4$ .

Используя одну из этих величин (53,66 ккал/моль), мы получили возможность сопоставить найденное нами экспериментальное значение теплоты горения 2,2,3,3,5,6-гептаметилгептана ( $2248,4 \pm 0,4$  ккал/моль) с вычисленным по аддитивной схеме В. М. Татевского (2247,7 ккал/моль)\*. Как видно из приведенных чисел, совпадение получилось удовлетворительное.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
12 IX 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> W. I. Taylor, I. M. Pignocco, F. D. Rossini, J. Res. Natl. Bur. Stand., 34, № 5, 413 (1945). <sup>2</sup> H. Wiener, J. Chem. Phys., 15, 766 (1947); J. Am. Chem. Soc., 69, 17 (1947). <sup>3</sup> J. R. Platt, J. Chem. Phys., 15, 419 (1947). J. Phys. Chem., 56, 328 (1952). <sup>4</sup> J. L. Franklin, Ind. and Eng. Chem., 41, 1070 (1949). <sup>5</sup> M. Souders, C. S. Matthews, C. O. Hurd, Ind. and Eng. Chem., 41, 1048 (1949). <sup>6</sup> В. М. Татевский, ДАН, 75, 819 (1950); Химическое строение углеводородов и закономерности в их физико-химических свойствах, М., 1953. <sup>7</sup> H. I. Bernstein, J. Chem. Phys., 20, 263 (1952). <sup>8</sup> K. Ito, J. Am. Chem. Soc., 75, 2430 (1953). <sup>9</sup> K. I. Leidler, Canad. J. Chem., 34, № 5, 626 (1956). <sup>10</sup> Hsu Kwang-Hsien, Chao Shen, Acta chim. sinica, 22, № 6, 426 (1956). <sup>11</sup> J. B. Greenshields, F. D. Rossini, J. Phys. Chem., 62, № 3, 271 (1958). <sup>12</sup> W. H. Johnson, E. I. Prosen, F. D. Rossini, J. Res. Natl. Bur. Stand., 38, № 4, 419 (1947). <sup>13</sup> E. Prosen, F. D. Rossini, J. Res. Natl. Bur. Stand., 34, 163 (1945). <sup>14</sup> E. Prosen, F. D. Rossini, J. Res. Natl. Bur. Stand., 34, 267 (1945). <sup>15</sup> С. М. Скуратов, А. А. Стрепихеев и др., Уч. зап. Московск. унив., 164, 74 (1953). <sup>16</sup> Р. Я. Левина, Ю. С. Шабаров, В. К. Даукшас, Е. Г. Трешова, ДАН, 113, № 6, 1286 (1957). <sup>17</sup> W. Heukelom, Rec. Trav. Chim., 68, 661 (1949). <sup>18</sup> В. М. Татевский, В. А. Бендерский, С. С. Яровой, Методы расчета физико-химических свойств парафиновых углеводородов, М., 1960. <sup>19</sup> С. М. Штехер, С. М. Скуратов, В. К. Даукшас, Р. Я. Левина, ДАН, 127, № 4, 812 (1959).

\* В этом расчете вводилась поправка в  $5 \pm 1$  ккал/моль, учитывающая присутствие в молекуле алкана группировки из двух четвертичных атомов углерода, разделенных одной  $CN_2$ -группой. Аргументация этой поправки см. в работе (<sup>19</sup>).

У ГУАНЬ-ЛИ, Е. Б. СОКОЛОВА, И. Е. ЧЛЕНОВ и  
член-корреспондент АН СССР А. Д. ПЕТРОВ

# СИНТЕЗ ОДНОАТОМНЫХ ПРЕДЕЛЬНЫХ И АЦЕТИЛЕНОВЫХ ТРЕТИЧНЫХ СПИРТОВ РЯДА ФЕРРОЦЕНА

Возможность получения двухатомных третичных спиртов ферроценового ряда на основе карбонилсодержащих производных ферроцена, соответственно, диацетил- и дибензоилферроцена, а также диметилового эфира ферроцендикарбоновой кислоты была уже показана Римшнайдером и Хельмом<sup>(1)</sup> и А. Н. Несмеяновым с сотр.<sup>(2)</sup> В настоящей работе впервые был осуществлен синтез одноатомных предельных и ацетиленовых третичных спиртов ряда ферроцена конденсацией моноацетил- и монобензоилферроценов с магни- и натрийорганическими соединениями.

Предельные третичные спирты синтезировались конденсацией ацетилферроцена и бензоилферроцена с реагентами Гриньяра, полученными из предельных галлоидных алкилов. Для получения спиртов с ацетиленильными радикалами был использован ацетиленилмагнийбромид, приготовленный по Джонсу<sup>(3)</sup> (синтез этого вида спиртов по реакции Фаворского нам осуществить не удалось). Был приготовлен также ацетиленид натрия по Норману<sup>(4)</sup> при  $-15^{\circ}$ , который вводился в конденсацию с ацетил- и бензоилферроценом. При этом оказалось, что 3-метил-3-ферроценил-3-оксипропин-1 удастся получить двумя способами (через  $C_2H_5MgBr$  и  $C_2HNa$ ), тогда как 3-фенил-3-ферроценил-3-оксипропин-1 синтезируется только по первому методу.

Интересно отметить, что дизамененный металлоорганический ацетиленовый реагент (реактив Иодича) уже не реагирует и с ацетилферроценом и с бензоилферроценом.

Свойства синтезированных третичных спиртов ферроценового ряда представлены в табл. 1.

Таблица 1  
Свойства третичных спиртов ферроценового ряда

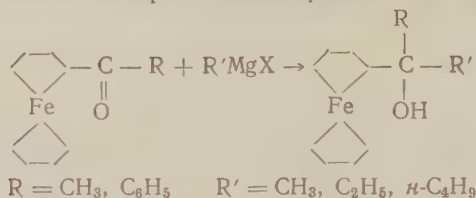
Соединение	Выход, %	Т. пл., $^{\circ}C$	Найдено, %			Брутто- формула	Вычислено, %		
			C	H	Fe		C	H	Fe
3-Оксиэтилферроцен	58	56—58	64,01 64,10	6,39 6,40	22,20	$C_{13}H_{16}OFc$	63,97	6,56	22,90
3-Окси- $\alpha$ -фенилэтилферроцен	32	110—111	70,62 70,68	6,59 6,47	18,70	$C_{18}H_{18}OFc$	70,59	5,88	18,26
3-Окси- $\alpha$ -фенилпропилферроцен	60	87—88	71,45 71,29	6,91 6,85	17,10	$C_{19}H_{20}OFc$	71,28	6,25	17,46
3-Окси- $\alpha$ -фениламилферроцен	72	65—66	72,52 72,40	6,70 6,75	16,68	$C_{21}H_{24}OFc$	72,41	6,91	16,10
3-Метил-3-ферроценил-3-оксипропин-1 *	5	—	66,25 66,05	6,58 6,68	—	$C_{14}H_{14}OFc$	66,14	5,51	22,04
3-Метил-3-ферроценил-3-оксипропин-1 **	5	112—114	65,38 65,16	5,77 5,56	22,85	$C_{14}H_{14}OFc$	66,14	5,51	22,04
3-Фенил-3-ферроценил-3-оксипропин-1 *	16	89—90	72,02 71,92	5,33 5,36	17,33	$C_{19}H_{16}OFc$	72,19	5,10	17,67

\* Для синтеза взят ацетиленилмагнийбромид, полученный по Джонсу<sup>(3)</sup>.

\*\* Для синтеза взят ацетиленид натрия, полученный по Норману<sup>(4)</sup>.

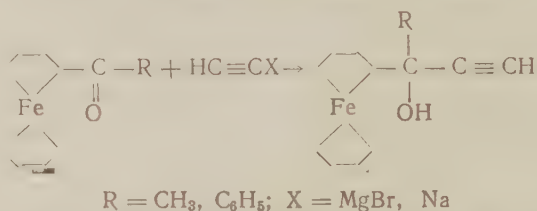
## Экспериментальная часть

Предельные третичные спирты синтезировались по схеме:



Синтез проводился в условиях, указанных в (1). Ацетил- или бензоил-ферроцен добавляли к реагенту Гриньяра в бензольном растворе и реакционную смесь перемешивали 1 час при 60°. Затем смесь разлагали насыщенным раствором  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Продукт реакции после предварительной очистки активированным углем, перекристаллизовывали из разбавленного этилового спирта. Выход продуктов реакции составлял 58—72%. Были получены:  $\alpha$ -оксипропилферроцен,  $\alpha$ -окси- $\alpha$ -фенилэтилферроцен,  $\alpha$ -окси- $\alpha$ -фенилпропилферроцен и  $\alpha$ -окси- $\alpha$ -фениламинферроцен.

Синтез ацетиленовых спиртов выражается схемой:



Ацетиленилмагнийбромид готовили по методике (3). К нему добавляли при комнатной температуре раствор ацетилферроцена в ТГФ. После перемешивания в течение 12 час. реакционную смесь разлагали насыщенным раствором  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , экстрагировали эфиром и эфирную вытяжку сушили  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Остаток после отгонки растворителя (темно-красная жидкость) растворяли в гексане и кипятили с активированным углем. Выпавшие кристаллы очищали перекристаллизацией из разбавленного спирта.

Аналогичным образом проводилась конденсация ацетиленилмагнийбромида с бензоилферроценом. Ацетиленид натрия получали по Норману (4) при  $-15^\circ$ . К полученному реагенту прибавляли раствор ацетилферроцена в ТГФ при  $-10^\circ$ . Продукт реакции разлагали раствором  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , экстрагировали эфиром, обезвоживали над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и после отгонки растворителя хроматографировали на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Выделена фракция с т. пл. 112—114°, охарактеризованная как ацетиленовый спирт.

Были получены: 3-метил-3-ферроценил-3-оксипропин-1 (двумя способами — через  $\text{C}_2\text{HMgBr}$  и  $\text{C}_2\text{HNa}$ ) и 3-фенил-3-ферроценил-3-оксипропин-1.

Московский химико-технологический институт  
им. Д. И. Менделеева

Поступило  
2 XII 1960

### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> R. Riemschneider, D. Helm, Ber., 89, 155 (1956).
- <sup>2</sup> А. Н. Несмеянов, Э. Г. Перевалова, З. А. Бейноравичуте, ДАН, 112, 439 (1957).
- <sup>3</sup> E. R. H. Jones, L. Skattebøl, M. Whiting, J. Chem. Soc., 1956, 4765.
- <sup>4</sup> H. Normant, B. Angelo, Bull. Soc. Chim., 2, 354 (1960).



Г. П. ГЛАДЫШЕВ и С. Р. РАФИКОВ

## ИНИЦИИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМИ ЗАРЯДАМИ, ВОЗНИКАЮЩИМИ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ФАЗ

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 15 X 1960)

Течение многих химических реакций связано с наличием в системе поверхностей раздела (в простейшем случае стенка сосуда — реакционная среда), с возникновением новых фаз, с фазовыми переходами.

Описаны явления полимеризации при плавлении твердых мономеров ММА, стирол и др.) (1, 2, 3). Известно увеличение скорости полимеризации изобутилена при низкой температуре в присутствии твердых тел (4). В случае применения порошков скорость реакции сильно зависит от размера твердых частиц, но мало — от природы порошков (4). Недавно Адлер, Балантайн и др. сообщили (5), что они наблюдали реакцию полимеризации в жидкости на поверхности комочков полимера. Абкин (6) отмечает роль стенки при радиационной полимеризации стирола в растворе хлористого тила при  $-78^\circ$ . Интересны работы Каргина, Кабанова, Платэ и др. (7) по полимеризации, вызываемой свежераздробленными твердыми телами и с использованием метода молекулярных пучков. При изучении полимеризации акрилата натрия в присутствии некоторых солей указанные авторы обнаружили существенное влияние твердой кристаллической фазы на скорость реакции.

Можно привести и другие примеры инициирующего влияния фазовых превращений на течение химических реакций. Так, описаны реакции хлорирования и гидрохлорирования при размораживании реакционных смесей (1, 8), реакции окислов щелочных и щелочноземельных металлов с окислами и хлоридами элементов 4-й группы при температурах полиморфного превращения одного из компонентов (1, 9) и ряд других. Медведев отмечает особую роль поверхности при инициировании и росте цепи в случае эмульсионной полимеризации (10).

Нам представляется, что во всех указанных процессах существенная роль принадлежит электрическим зарядам, возникающим на границах раздела фаз, при фазовых переходах, в результате механической деструкции и т. п. Возникновение зарядов в подобных случаях наблюдалось многими исследователями (11). Александер и Райдил (12) полагают, что в том случае, когда активный комплекс приобретает электрический заряд, скорость реакции в монослоях изменяется пропорционально множителю  $e^{-E\varphi/RT}$ , где  $\varphi$  — скачок потенциала. В связи с этим Даниэлли и Дэвис (13) отмечают, что значение  $RH_s$  (в поверхностном слое) связано с  $RH_b$  (в объеме):

$$RH_s = RH_b + \frac{\varphi_s}{0,058}.$$

Некоторые авторы указывают, что электрический потенциал влияет на энергию активации химических реакций (12), в то время как другие предполагают, что это влияние имеет место лишь в случае твердых поверхностей гетерогенный катализ (14). Вполне естественно предположить, что существование разности потенциалов на границах раздела фаз будет способствовать ориентации молекул вблизи поверхности раздела, что, согласно

взглядам Семенова<sup>(1)</sup>, необходимо для протекания процессов полимеризации при низких температурах.

По нашему мнению, скачок потенциала должен влиять не только на предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса, но во всех случаях, когда активный комплекс приобретает электрический заряд, должна измениться также энергия активации химической реакции.

Если скорость реакции в объеме представить в обычном виде:

$$V = A_1 e^{-E_1/RT}, \quad (1)$$

то скорость той же реакции при наличии скачка потенциала (т. е. на поверхности раздела) запишется:

$$V = A_2 e^{-E_2/RT}, \quad (2)$$

где  $A_2$  отличен от  $A_1$ ,  $E_2 = E_1 - E_\varphi$ ,  $E_\varphi = n \cdot 23060 (\varphi - T \frac{d\varphi}{dT})$  (знак  $E_\varphi$  зависит от рассматриваемой системы).

Следовательно, можно ожидать, что при определенных условиях реакция полимеризации будет протекать со значительной скоростью за счет снижения энергии активации и увеличения предэкспоненциального множителя, обусловленных наличием скачка потенциала.

С целью выяснения возможности инициирования процессов полимеризации за счет поверхностных электрических потенциалов, нами была изучена полимеризация некоторых непредельных соединений на границах раздела фаз при относительно низких температурах и в отсутствие общеизвестных инициаторов и катализаторов этой реакции. Изучалось также влияние некоторых примесей на скорость процесса полимеризации в пограничном слое мономер — поверхность (поверхностно-активные вещества, ингибиторы). В работе использовались очищенные от стабилизатора и перекисей перегнанные под вакуумом мономеры. Другие реактивы очищались обычными способами; константы применявшихся веществ находились в соответствии с литературными данными. Во всех изученных случаях контролировалось отсутствие перекисей во взятых веществах и ставились контрольные опыты по полимеризации в гомогенной системе в присутствии перекиси бензоила, а также некоторых добавок, которые оказывали положительное влияние на полимеризацию при наличии двух фаз.

Опыты по полимеризации акрилонитрила (АН) и метилметакрилата (ММА) при 20–22° на границе раздела фаз (жидкость — жидкость, жидкость — твердое тело) показали возможность инициирования процессов полимеризации в отсутствие обычных инициаторов и катализаторов за счет скачка поверхностного потенциала.

Так, например, после 10–12-часового выдерживания слоя АН толщиной 1–2 см на поверхности глицерина, содержащего 1–2% воды, при 20–22° наблюдается образование заметных количеств полимера в виде белых хлопьев. Молекулярный вес полученного полимера 100000–200000 (по вязкости раствора). При этом кислород воздуха, который является ингибитором при радикальной полимеризации АН, не оказывает существенного действия на течение процесса.

Полимеризация АН на границе раздела АН — вода (вернее, их взаимно насыщенных растворов) с измеримой скоростью протекает лишь в атмосфере  $\text{CO}_2$ . В случае полимеризации ММА на границе с водой и со ртутью в атмосфере воздуха заметные пленки полимера образуются через 30–40 час. на границе раздела ММА — парафин и ММА — глицерин образование пленок было замечено через 4–5 час. Проведение опытов в атмосфере углекислого газа приводит к более быстрому превращению мономера в полимер, и заметные количества образовавшегося полимера в некоторых случаях можно наблюдать непосредственно сразу после удаления из системы кислорода.

Хорошо известно, что введение многих веществ сильно сказывается на скачке потенциала между фазами, что, безусловно, должно отражаться на скорости реакции. Действительно, при добавлении кислот ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{CH}_2\text{ClCOOH}$ ,  $\text{HCl}$ ) в количествах около 0.01 % в случае полимеризации в системе АН — глицерин с 1 % воды ( $20^\circ$ ) через 15—20 час. выдерживания степень превращения достигает величины 25—30 %, причем кислород не оказывает заметного тормозящего эффекта. В системе АН — вода (1 : 1) с добавкой кислот (0.01 моль/л) в атмосфере азота через 100 час. после смешения жидкостей степень превращения составляет всего лишь 1,5 %, а молекулярный вес полимера около 6 000 000 (по вязкости).

Скорость образования полимера в системе АН — глицерин — кислота сильно повышается в присутствии воды. Полимеризация в данном случае протекает как в верхнем, так и в нижнем слоях. В слое АН образование полимера начинается на поверхности раздела и дальнейшая полимеризация происходит непосредственно на частичках полиакрилонитрила. Протекание реакции во всем объеме нижнего слоя (АН — глицерин — вода —  $\text{HCl}$ , АН — вода —  $\text{HCl}$ ), по-видимому, связано с иницированием на микроповерхностях раздела или при смешении компонентов, что подтверждается зависимостью скорости реакции от порядка смешения составляющих систему веществ, от наличия в системе мелкоизмельченных твердых тел и другими фактами.

Другим примером, показывающим влияние электрического потенциала на течение реакции полимеризации, являются опыты по полимеризации ММА при его электризации. Так, при встряхивании (электризации) тщательно обезгаженного мономера в стеклянных ампулах (400—600 качаний/мин.) при  $20^\circ$  в отсутствие каких-либо иных возбудителей реакции наблюдается быстрое увеличение вязкости мономера за счет образования полимера. Степень превращения в этих условиях достигает 5—10 % за 3 часа. Таким образом, проведенные исследования показывают, что полимеризация акрилонитрила и метилметакрилата, безусловно, может быть иницирована электрическими зарядами, возникающими на границах раздела фаз в отсутствие обычных возбудителей реакции. Имеются основания полагать, что аналогичным путем может быть осуществлена полимеризация многих других ненасыщенных соединений. Имеющиеся в настоящее время данные не позволяют высказать определенного суждения о механизме реакции, однако факт ее торможения ингибиторами указывает на радикальный характер процесса.

Институт химических наук  
Академии наук КазССР

Поступило  
15 X 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Н. Н. Семенов, Хим. и технол. полимеров, № 7—8, 196 (1960).
- <sup>2</sup> J. C. Bevington, R. G. W. Norrish, Proc. Roy. Soc., A 196, 363 (1949).
- <sup>3</sup> H. A. Rigby, C. J. Danby, C. W. Hinshelwood, J. Chem. Soc., 1948, 234.
- <sup>4</sup> R. Worrall, S. H. Pinner, J. Polym. Sci., 34, 229 (1959).
- <sup>5</sup> Дж. Адлер, Д. Баллантайн, Б. Баейзал, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, докл. и автореф., секция II, М., 1960, стр. 396.
- <sup>6</sup> А. Д. Абкин, А. Л. Шейнкер и др. Международный симпозиум по макромолекулярной химии, докл. и автореф., секция II, М., 1960, стр. 410.
- <sup>7</sup> В. А. Каргин, В. А. Кабанов и др., Высокомолек. соед., 1, 264 (1959); 1, 301 (1959); 1, 330 (1959); 1, 1853 (1959); 1, 1859 (1959); 2, 765 (1960); В. А. Каргин, Н. А. Плате, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, докл. и автореф., секция II, М., 1960, стр. 460.
- <sup>8</sup> В. А. Лишневский, Г. Б. Сергеев, ДАН, 128, 767 (1959).
- <sup>9</sup> В. И. Еводимов, ЖНХ, 3, 1232 (1958).
- <sup>10</sup> S. S. Medvedev, Collection Czechoslovak chem. comm., 22, Suppl. 174 (1957).
- <sup>11</sup> Н. К. Адам, Физика и химия поверхностей, М.—Л., 1947; А. Никурадзе, Жидкие диэлектрики, НКТП СССР, 1936; H. Saito, K. Tanaka, Proc. 7<sup>th</sup> Japan Nat. Congr. Appl. Mech., 1957, Tokyo, 1958, p. 35; Proc. 6<sup>th</sup> Japan Nat. Congr. Appl. Mech., 1956, Tokyo, 1957, p. 205; G. S. Rose, S. G. Ward, Brit. J. Appl. Phys., 8, 121 (1957); J. Kobatake, J. Inoue, Koll. Zs., 159, 168 (1957); Л. Г. Кучурин, В. И. Бекряев, ДАН, 130, 57 (1960).
- <sup>12</sup> Э. Хэвинга, Мономолекулярные слои, ИЛ, 1956, стр. 222.
- <sup>13</sup> J. F. Danielli, J. T. Davies, Adv. in Enzymol., 11, 35 (1951).
- <sup>14</sup> Д. Дэвис, Катализ, исследование гетерогенных процессов, ИЛ, 1956, стр. 241.



А. И. КИТАЙГОРОДСКИЙ

# О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ВАЛЕНТНО НЕ СВЯЗАННЫХ АТОМОВ УГЛЕРОДА И ВОДОРОДА

(Представлено академиком М. И. Кабачником 26 IX 1960)

§ 1. Введение. Для многих вопросов физической химии наиболее целесообразен подход к молекуле как к системе взаимодействующих атомов. Для многочисленных применений такой теории к различным вопросам реакционной способности, кинетики, адсорбции, термохимии и пр. необходимо располагать сведениями о кривых энергии взаимодействия валентно не связанных атомов. Мы полагаем в дальнейшем, что нет никакого различия между кривыми взаимодействия валентно не связанных «нейтральных» атомов, принадлежащих одной и той же или разным молекулам.

§ 2. Универсальная кривая взаимодействия атомов C и H. Наиболее хорошо известными из опыта параметрами кривых взаимодействия являются межмолекулярные расстояния в кристалле. Эти расстояния, несомненно, универсальны <sup>(1)</sup> (по крайней мере, с точностью до порядка 5%) для всех углеводородов, да и вообще всех органических веществ, вне зависимости от их химической природы. Учитывая, что при вхождении в кристалл происходит небольшая «спрессовка» молекул, мы примем в качестве равновесных расстояний «уединенных» атомов C...C 3,8 Å; C...H 3,15 Å и H...H 2,6 Å. Эти величины приведут нас к равновесным межмолекулярным расстояниям в конденсированной фазе C...C 3,6 Å и H...H 2,35 Å, т. е. к средним опытным величинам.

Обозначим через  $z = r/r_0$  отношение расстояния между атомами к их равновесному расстоянию и преобразуем выражение 6-хр-потенциала  $A/r^6 + B \exp[-r/\rho]$  к виду

$$U = U_{1/2} \left[ \frac{1}{z^6} - \frac{6}{\alpha} e^{\alpha} e^{-\alpha z} \right] / \left[ 11,4 - \frac{6}{\alpha} e^{\frac{1}{3}\alpha} \right],$$

где  $U_{1/2}$  — значение энергии при  $r = \frac{2}{3} r_0$  ( $\frac{2}{3} r_0$  — это типичное сокращение, с которым мы сталкиваемся в органических молекулах. Например, в алифатических цепях атомы углерода, присоединенные к одному и тому же атому, находятся на расстоянии около  $\frac{2}{3} r_0$ ). Параметр  $\alpha = r_0/\rho$ , параметр

$U_{1/2} = \frac{A}{r_0^6} \frac{11,4 - 6e^{\alpha/3}}{1 - 6/\alpha}$ , параметр  $B$  исключен, как обычно, условием рав-

новесия  $B = \frac{6A}{\alpha r_0^6} e^{\alpha}$ . Произведенное нами преобразование существенно об-

легчает поиски неизвестных параметров и придает задаче большую наглядность.

Мы видим, что  $U/U_{1/2}$  является функцией лишь одного параметра  $\alpha$ . Второй параметр легко подбирается как масштабная величина. Без глубокого анализа очевидно, что  $U_{1/2}$  есть величина порядка единиц ккалорий на моль. Весьма существенно, что разумный интервал значений  $\alpha$  также очевиден. Действительно, вычисляя  $U/U_{1/2}$  для  $z = 1$ , мы сразу видим, что значения энергии взаимодействия при равновесии (в основном определяющие теплоты сублимации) будут разумными лишь для  $\alpha$ , лежащих в пределах 11—18. Таким образом, преимущества новой записи 6-хр-потенциала — в малом разбросе возможных значений двух параметров (третий параметр  $r_0$  уже введен в формулу).

Кривая  $U/U_{2/3}$ , как видно из рис. 1, при любых  $\alpha$  закреплена в точке  $z = 2/3$  и имеет фиксированную абсциссу минимума (при  $z = 1$ ). Так как значение  $U/U_{2/3}$  в минимуме невелико, то по сути дела кривая фиксирована в двух точках. В результате варьирование  $\alpha$  не играет особой роли, кривая малочувствительна к параметру  $\alpha$ ; это видно из рисунка вполне отчетливо.

Параметры  $\alpha$  и  $U_{2/3}$  для углеводородов были нами подобраны так, чтобы наилучшим образом удовлетворять известным экспериментальным данным.

Интересно, что значения  $\alpha$  и  $U_{2/3}$  для всех трех взаимодействий, видимо, весьма близки друг к другу. В этой начальной стадии исследования мы полагаем возможным пользоваться универсальным (в приведенных координатах) выражением

$$U = 3,5 \left( -0,04/z^6 + 8,6 \cdot 10^3 \cdot e^{-13z} \right). \quad (1)$$

Выбор  $\alpha = 13$  определяет значение двух других коэффициентов, стоящих в скобках. Значение  $U_{2/3} = 3,5$  ккал/моль выбирается независимо.

Таким образом, по отношению к нашей предыдущей работе (2) сделан следующий шаг вперед. В предыдущей работе полагалось универсальным

выражение  $U'(\Delta r/r)$ . Настоящее исследование указывает на возможность использования универсальной кривой не только для производной энергии, но и для самой энергии. Выражение  $U'(C)$ , использованное ранее, неплохо совпадает с соответствующим выражением, используемым в этой работе.

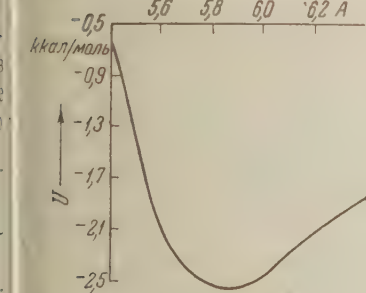


Рис. 2

состояния, в котором центры молекул образуют правильную решетку, азимуты молекул по отношению к кристаллографическим осям беспорядочны) оказывается с точностью до 0.2 ккал/моль той же самой. Рассчитанная энергия квазикристаллического собрания молекул, а также молекул, расположенных в ближнем порядке, не отличается сколько-нибудь существенно от энергии кристалла. Это ясно уже из того обстоятельства, что энергия мало меняется с изменением параметра решетки от 0° К до температуры плавления.

Надо думать, что последний результат носит весьма общий характер: потенциальная энергия взаимодействия молекул для органического веще-



Рис. 1

§ 3. Межмолекулярные взаимодействия. На рис. 2 изображена вычисленная нами с помощью формулы (1) кривая энергии решетки кристаллического метана. Кривая приводит к совпадающим с опытом значениям постоянной решетки (5,8 Å) и энергии решетки (опытная величина, вычисленная из теплоты сублимации, равна 2,6 ккал/моль). Асимметрия кривой приводит также к разумному ходу параметра решетки с изменением температуры.

Энергия метана в газокристаллическом состоянии (так мы называем состояние ве-

ства при абсолютном нуле лишь незначительно ниже потенциальной энергии взаимодействия молекул при температуре испарения жидкости. Иными словами, подвод тепла к веществу идет в основном на изменение энергии движения молекул.

Равновесные значения энергии решетки были подсчитаны и для других веществ<sup>(3)</sup>. Так, для газокристаллического состояния циклопентана вычисление дало 7 ккал/моль вместо значения 8 ккал/моль, полученного из опытного значения теплоты сублимации. Интересно, что для газокристаллического циклогексана рассчитанное и опытное значения существенно различаются (соответственно 3 и 9,6 ккал/моль). Это расхождение интерпретируется следующим образом. Расчет производился в предположении полного беспорядка в азимутах молекул. Однако молекулы циклогексана существенно отличаются по своей форме от сферы. Наличие ближнего порядка исключает такое расположение соседей, при которых наибольшие диаметры молекул ложатся на одну линию. Переоценка «тесных» ситуаций в расчете приводит, естественно, к возрастанию отталкивания и, следовательно, к повышению энергии (уменьшению по абсолютной величине).

Подсчет энергии решетки бензола весьма громоздок. Мы рассчитали вклад в энергию от взаимодействия молекулы с 12 ближайшими соседями, составляющими первую координационную сферу. Это дает 6,5 ккал/моль. На основании менее громоздких вычислений, произведенных для газокристаллических веществ, нам известно, что вклад в энергию первой координационной сферы составляет 80—85%. Так как опытное значение энергии решетки бензола 9—10 ккал/моль, то совпадение расчета и опыта и здесь является превосходным.

Наша кривая энергии взаимодействия атомов практически совпадает с кривой взаимодействия атомов углерода, которую нашел Кроуэлл<sup>(4)</sup>, анализируя свойства графита. Из нашей кривой следует также наблюдаемое уменьшение расстояний в кристалле между ароматическими молекулами с ростом их размеров.

Кроме оценки энергии и равновесного расстояния из кривых взаимодействия можно получить значения сжимаемости. Расчет сжимаемости для метана привел к величине 0,31 ккал/моль·Å<sup>3</sup> против опытного значения 0,26.

§ 4. Внутримолекулярные взаимодействия. Для того чтобы оценить энергию напряжения молекулы

$$W_{\text{напр}} = \frac{1}{2} \sum C \alpha_i^2 + \sum U_{ik},$$

нужно найти коэффициент упругости идеального угла  $C$  (см. (2)). Подобрать значение  $C$  для атома углерода можно, пользуясь данными об оптическом коэффициенте упругости  $\gamma$ . По определению,  $\gamma = [\partial^2 W / \partial \alpha^2]_{\alpha=\alpha_0}$ , где  $\alpha_0$ — равновесное значение, а  $W$ — энергия упругости идеального угла плюс энергия взаимодействия валентно не связанных атомов. Для пересчета значений  $C$  в значения  $\gamma$  нужно знать вид кривой взаимодействия, так как

$$\gamma = \partial^2 W / \partial \alpha^2 = C + U'(r) \partial^2 r / \partial \alpha^2 + U''(r) (dr / \partial \alpha)^2.$$

Значение  $C = 35$  ккал/моль в сочетании с выражением для нашего потенциала приводит к величинам  $\gamma_{\text{ССС}} = 95$  ккал/моль,  $\gamma_{\text{НСН}} = 79$  ккал/моль в полном согласии с оптическими данными. Пользуясь этим значением  $C$ , мы вычислили значения энергий напряжения, а также оптимальные конформации ряда молекул углеводородов. Данные опыта и расчета сведены в табл. 1.

Данные по конформациям близки к результатам нашей предыдущей работы. Новый подход позволил вычислить и величины энергии напряжения. Как видно из таблицы, основной вклад в энергию напряжения вносит отталкивание валентно не связанных атомов, а не отклонение угла от тетраэдрического значения. Так, даже в циклобутане  $\frac{1}{2} C \alpha^2 = 2$  ккал/моль, в то время как энергия напряжения на одну  $\text{CH}_2$ -группу равна 21 ккал/моль. Разу-



Таблица 1

Молекула	Углы	Величины углов в град.			Энергия напряж. на CH <sub>2</sub> - группу в ккал/моль	Избыток энергии напряж. по сравн. с алканами	
		теория		опыт		теория	опыт
		данная работа	(*)				
Этан	HCH	109,4	—	109,3	—	—	
Алканы	CCC	112	111,5	112	18	—	
	HCH	110	108	—			
Циклопропан	HCH	116,5	118	118,2	23	5	10
Циклобутан	HCH	113	112	114	21	3	7
Циклопентан	HCH	110,5	109	—	18,5	0,5	1
Циклогексан	CCC	112,5	112				
	HCH	110	108	—	18	0	0
Норттрициклен	θ	98,5	96	96,5	—	—	
	β <sub>1</sub>	112	121	—			
	β <sub>2</sub>	113	112	—			
Норкамфан							
	α <sub>1</sub>	114	109,5	—	—	—	
	α <sub>2</sub>	103	103*				
	α <sub>3</sub>	91	92				
	β <sub>1</sub>	106	108,5				
	β <sub>2</sub>	112	107,5*				
	β <sub>3</sub>	114	113*				

\* Величины углов  $\alpha_2$ ,  $\beta_2$ ,  $\beta_3$  в (°) были ошибочны.

меется, подобная ситуация есть следствие иного, как нам кажется, более правильного определения энергии напряжения. В классической литературе под энергией напряжения понимают избыточную энергию напряжения по сравнению с алканами. Эти избыточная энергия напряжения состоит на  $\frac{2}{3}$  из энергии, связанной с нарушением тетраэдричности валентностей.

Обращает на себя внимание то, что расчетные величины избыточных энергий напряжения существенно меньше опытных (калориметрических) значений. Из этого следует, что половина напряжения обязана изменению величины энергии взаимодействия валентно связанных атомов (напряжению связей).

Приведенные примеры показывают, что прилагаемый универсальный потенциал дает разумные результаты в применении к расчету многих свойств вещества. Дальнейшие исследования покажут возможность уточнения кривых взаимодействия. Нам кажется, однако, заслуживающим внимания уже и такой способ расчета, который позволяет предсказывать свойства с точностью много лучшей одного порядка величины.

Институт элементоорганических соединений  
Академии наук СССР

Поступило  
26 IX 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> А. И. Китайгородский, Органическая кристаллохимия, Изд. АН СССР, 1955. <sup>2</sup> А. И. Kitaigorodsky, Tetrahedron, 9, 183 (1960). <sup>3</sup> А. И. Китайгородский, К. В. Мирская, Кристаллография (в печати). <sup>4</sup> A. D. Croywell, J. Chem. Phys., 29, 446 (1958).

Академик В. Н. КОНДРАТЬЕВ

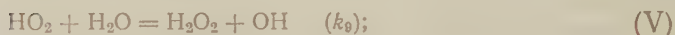
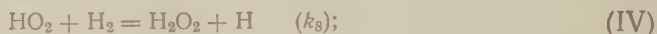
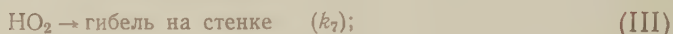
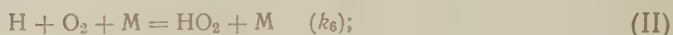
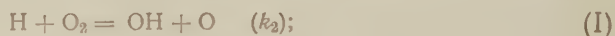
# КОНСТАНТА СКОРОСТИ РЕАКЦИИ $\text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH}$

В. А. Полтораки и В. В. Воеводский<sup>(1)</sup> показали, что в сосудах, обработанных хлористым калием, воспламенение гремучей смеси на третьем пределе является цепным, а не тепловым. Еще ранее было показано<sup>(2)</sup>, что в области третьего предела воспламенения, наряду с процессами, участниками которых являются атомы Н, О и радикалы ОН, важную роль играют процессы  $\text{HO}_2 + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}$  и  $\text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH}$ .

Из механизма реакции получается уравнение

$$\left[ \frac{(p + 6,3p_{\text{H}_2\text{O}})k_6}{2k_2} - 1 \right] \frac{k_7^0}{(2/3 k_8 p + k_9 p_{\text{H}_2\text{O}})(p + p_{\text{H}_2\text{O}})} = 1, \quad (1)$$

где  $k_2$ ,  $k_6$ ,  $k_7 = k_7^0(p + p_{\text{H}_2\text{O}})$ ,  $k_8$  и  $k_9$  — константы скорости процессов



$p$  — сумма парциальных давлений  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$  и  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  — парциальное давление  $\text{H}_2\text{O}$ , на основании которого из температурной зависимости давления на третьем пределе  $p_3$  в предположении, что воспламенение происходит в тот момент, когда смесь  $2\text{H}_2 + \text{O}_2$  практически полностью превращена в воду, т. е. когда  $p = 0$  и  $p_3 = 3/2 p_{\text{H}_2\text{O}}$ , а также в предположении, что  $k_8 \ll k_9$ . Полтораки и Воеводский для константы скорости процесса (V) получили  $k_9 = 2 \cdot 10^{-16} e^{-8000/RT} \text{ см}^3 \cdot \text{молекул}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ .

Так как, однако,  $E_9 = 8000$  кал/моль значительно меньше теплоты эндотермического процесса (V), составляющей около 30 000 кал/моль, то Полтораки и Воеводский пришли к заключению о существовании двух форм радикала  $\text{HO}_2$  различной степени устойчивости (см. также<sup>(3)</sup>). Ниже будет показано, что более точный расчет, использующий те же экспериментальные данные Полтораки и Воеводского, приводит к величине энергии активации процесса (V), близкой к его тепловому эффекту, что снимает вопрос о двух формах радикала  $\text{HO}_2$ .

Вводя начальное давление  $p_0$  стехиометрической смеси  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$ , связанное с давлением  $p$  в равенстве (1) соотношением  $p = p_0 - 3/2 p_{\text{H}_2\text{O}}$ <sup>(4)</sup>, из этого равенства находим

$$p_0^2 - 2\left(a - \frac{3b-4}{4} p_{\text{H}_2\text{O}}\right)/p_0 + \left(c - 9,6 a p_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{3b-3}{4} p_{\text{H}_2\text{O}}^2\right) = 0,$$

где  $a = \frac{3}{8} \frac{k_6 k_7^0}{k_2 k_8}$ ,  $b = \frac{k_9}{k_8}$  и  $c = \frac{3}{2} \frac{k_7^0}{k_8}$ .

Далее, полагая, что воспламенение происходит при некотором минимальном значении  $p_0$  ( $p_{0\text{мин}} = p_3$ ), определяемом условием минимума

$$\frac{dp_0}{dp_{\text{H}_2\text{O}}} = 0,$$

из этого условия мы получаем следующее соотношение между  $p_3$  и  $p_{\text{H}_2\text{O}}$ :

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{3b-4}{3(b-1)} p_3 - \frac{6,4a}{b-1}.$$

Подставляя это значение  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  в предыдущее квадратное уравнение после некоторых преобразований находим

$$p_3^2 - 2a \frac{12(5,8b-7,4)}{(3b-2)^2} p_3 + 12 \frac{c(b-1) + 4,8 \cdot 6,4a^2}{(3b-2)^2} = 0. \quad (2)$$

Из данных Уиллбурна и Гиншельвуда <sup>(4)</sup> следует <sup>(3)</sup>, что при температуре 586° С константа  $k_9$  на порядок больше константы  $k_8$ . Так как опыты Полторака и Воеводского проводились при близких к этой температурах, мы будем считать  $b = k_9/k_8 \gg 1$ . В этом случае уравнение (2) можно привести к виду:

$$\alpha^2 - 2 \frac{2,9 \frac{k_2}{k_6} p_3 - \frac{k_2^2}{k_6^2}}{5,76} \alpha + \frac{p_3^2 \frac{k_2^2}{k_6^2}}{5,76} = 0, \quad (3)$$

где  $\alpha = k_7^0/k_9$ .

Решая это уравнение, находим

$$\alpha = \frac{2,9p_3 - k_2/k_6 \frac{k_2}{k_6}}{5,76} \left( 1 + \sqrt{1 - \frac{5,76p_3^2}{(2,9p_3 - k_2/k_6)^2}} \right). \quad (4)$$

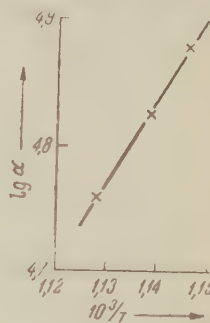


Рис. 1

По данным Полторака и Воеводского нами были вычислены значения величины  $\alpha$  для трех температур, охватывающих весь изученный ими температурный интервал. На рис. 1  $\lg \alpha$  отложен в функции  $1/T$ . Из наклона прямой для энергии активации процесса  $\text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH}$  получается  $E_9 = 30$  ккал/моль, т. е. величина, практически совпадающая с теплотой этой реакции, составляющей около 30 ккал/моль. Ввиду того, что опыты Полторака и Воеводского проводились в очень узком температурном интервале, полученное нами значение  $E_9$  может быть точным до нескольких килокалорий на моль. Нижним пределом этой величины является тепловой эффект процесса (V), также известный с точностью до нескольких килокалорий на моль\*. Верхний предел мы найдем, добавляя к теплоте реакции энергию активации обратного процесса  $E'_9$  ( $\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2$ ). Последняя величина может быть оценена следующим путем. Фрост и Ольденберг <sup>(7)</sup> нашли, что радикалы OH, образующиеся в разряде в  $\text{H}_2\text{O}_2$ , исчезают приблизительно в течение 0,01 сек. Допуская, что скорость исчезновения гидроксила определяется скоростью процесса  $\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2$  и что за время  $t = 0,01$  сек. концентрация OH уменьшается в 10 раз, из формулы

$$\frac{[\text{OH}]}{[\text{OH}]_0} = e^{-k'_9(\text{H}_2\text{O}_2)t}$$

\* На основании табличных данных <sup>(8)</sup> и следующих значений теплот диссоциации:  $D_{\text{O-H}} = 102,4$  ккал/моль и  $D_{\text{O}_2-\text{H}} = 47 \pm 4$  ккал/моль и энтальпии образования  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\Delta H_{298} = 32,5$  ккал/моль <sup>(9)</sup>, для теплоты процесса  $\text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH}$  при стандартных условиях мы находим  $-29,6 \pm 4,5$  ккал/моль.

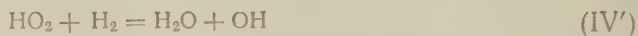


мы найдем для константы скорости этого процесса  $k'_9 = 10^{-14} \text{ см}^3 \cdot \text{молекул}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$  ( $p_{\text{H}_2\text{O}_2} = 1 \text{ мм рт. ст.}$ ,  $T = 400^\circ \text{ К}$ ). Представляя величину  $k_9$  в виде  $k'_9 = k''_9 e^{-E'_9/RT}$  и полагая, что предэкспонент  $k''_9$  не может превысить  $10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{молекул}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ , для верхнего предела  $E'_9$  мы получим  $E'_9 = 5 \text{ ккал/моль}$ . Таким образом, верхний предел  $E_9$  вряд ли может превысить  $30 + 5 = 35 \text{ ккал/моль}$ .

Вычисляя из полученных нами значений  $\alpha$  величину  $k'_7 : k'_9 = 2,3 \cdot 10^{13} \text{ см}^3 \cdot \text{молекул}^{-1}$  ( $E_9 = 30000 \text{ ккал/моль}$ ) и положив  $k'_7 = 700 \text{ сек}^{-1}$ \*, найдем  $k''_9 = 3 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{молекул}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$  и, следовательно,  $k_9 = 3 \cdot 10^{-11} e^{-30000/RT} \text{ см}^3 \cdot \text{молекул}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ .

Вычислим еще величину  $b = k_9 : k_8$ . Подставляя сюда найденное нами значение  $k_9$  вместе с значением  $k_8$ , выражающимся приближенной формулой  $k_8 = 2 \cdot 10^{-13} e^{-24000/RT} \text{ см}^3 \cdot \text{молекул}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$  (3), для температуры  $586^\circ$  получим  $b = 5$  вместо  $b = 11$ , получающегося из данных Уиллбурна и Гиншельвуда (3,4).

В заключение коснемся следующего вопроса. Выше было принято, что константа  $k_8$  отвечает процессу (IV), тепловой эффект которого составляет  $-15 \text{ ккал/моль}$ . Кроме этого процесса возможен, однако, экзотермический процесс



с тепловым эффектом  $+53 \text{ ккал/моль}$ .

Можно показать, что с учетом обоих этих процессов уравнение (1) не изменит своего вида, и только вместо константы  $k_8$  мы будем иметь сумму  $k_8 + k'_8$ .

Имеющихся экспериментальных данных недостаточно, чтобы решить вопрос о том, должны ли в это уравнение (в изученном температурном интервале) входить обе константы или только одна из них. При эндотермичности процесса (IV) в  $15 \text{ ккал/моль}$  энергия активации  $24 \text{ ккал/моль}$  представляется вполне приемлемой. С другой стороны процесс (IV'), идущий с разрывом двух связей ( $\text{H} - \text{H}$  и  $\text{HO} - \text{O}$ ), несмотря на его большую экзотермичность, должен обладать значительной энергией активации и малым стерическим множителем, что также нужно считать совместимым с константой  $k_8$  (или  $k'_8$ )  $= 2 \cdot 10^{-13} e^{-24000/RT} \text{ см}^3 \cdot \text{молекул}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ .

Поступило  
7 XII 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. А. Полторак, В. В. Воеводский, ЖФХ, 24, 299 (1950). <sup>2</sup> В. В. Воеводский, ЖФХ, 20, 1285 (1946); А. Б. Налбандян, В. В. Воеводский, Механизм окисления и горения водорода, Изд. АН СССР, 1949. <sup>3</sup> V. V. Voevodsky, Seventh Symposium on Combustion, London, 1959, p. 34. <sup>4</sup> A. H. Willbourn, C. N. Hinshelwood, Proc. Roy. Soc., A 185, 353, 369 (1946); A 188, 1 (1947). <sup>5</sup> Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties, Washington, 1952. <sup>6</sup> P. Gray, Trans Farad. Soc., 55, 408 (1959). <sup>7</sup> A. A. Frost, O. Oldenberg, J. Chem. Phys., 4, 781 (1936).

\* Это число получено на основании формулы  $k'_7 = \frac{39,9D_1}{d^2}$ , где  $D_1$  коэффициент диффузии при давлении 1 мм рт. ст. и  $d$  — диаметр шарового реакционного сосуда ( $d = 4 \text{ см}$ ). Коэффициент диффузии радикала  $\text{HO}_2$  приравнен коэффициенту диффузии  $\text{O}_2$ , составляющему при нормальных температуре и давлении  $0,2 \text{ см}^2/\text{сек}$ .

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. А. МАЛЬЦЕВ, В. К. МАТВЕЕВ и В. М. ТАТЕВСКИЙ

О ПРИРОДЕ «ФЛУКТУАЦИОННЫХ ПОЛОС БОРНОЙ КИСЛОТЫ»

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 5 X 1960)

Хорошо известно, что пламена при введении в них бора или его соединений окрашиваются в зеленый цвет. Это зеленое свечение обусловлено рядом так называемых «флукуационных полос борной кислоты»<sup>(1)</sup>, которые расположены в области от 3700 до 6800 Å и используются для спектрофотометрического анализа на бор. Хотя флукуационные полосы были впервые обнаружены еще в прошлом веке<sup>(2)</sup>, их природа до сих пор неизвестна. Полосы относили к борной кислоте<sup>(2)</sup>, радикалам BO<sup>(3)</sup>, BOH<sup>(4)</sup> и молекуле B<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>(5,6)</sup>. В работе<sup>(7)</sup>, которая была проведена в нашей лаборатории на основе анализа изотопных сдвигов в кантах флукуационных полос было показано, что отнесение этих полос к радикалу BO<sup>(3)</sup> неправильно и что молекула, дающая спектр «борной кислоты», не содержит в своем составе водорода, а представляет собой многоатомное кислородное соединение бора состава B<sub>x</sub>O<sub>y</sub>. Если бы флукуационные полосы были обусловлены молекулой, содержащей два атома бора, например молекулой B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, как утверждают Соулен, Станитанонда и Маргрейв<sup>(5,6)</sup>, то тогда при содержании изотопа B<sup>10</sup> около 50% в спектре должно было бы существовать три системы кантов, обусловленных тремя изотопными молекулами B<sub>2</sub><sup>10</sup>O<sub>3</sub>, B<sup>10</sup>B<sup>11</sup>O<sub>3</sub> и B<sub>2</sub><sup>11</sup>O<sub>3</sub>.

Используя разрядную трубку с горячим полым катодом<sup>(7)</sup> на спектрографе ДФС-3 с дисперсией 2 Å/мм, мы сняли спектры испускания флукуационных полос в области 5470, 5800 и 6300 Å в зависимости от изотопного состава окиси бора (концентрация изотопа B<sup>10</sup> была 18, 55 и 90%). На рис. 1 (см. вклейку стр. 68) показаны изотопные сдвиги в полосе 5470 Å. На спектре видно только две системы изотопных кантов, что может быть обусловлено молекулой, содержащей один атом бора. Правда, не исключена, но маловероятна и такая возможность, что изотопные сдвиги между молекулой B<sup>10</sup>B<sup>11</sup>O<sub>3</sub> и какой-либо из молекул B<sub>2</sub><sup>10</sup>O<sub>3</sub> или B<sub>2</sub><sup>11</sup>O<sub>3</sub> настолько малы, что мы их не наблюдаем.

В связи с тем, что изотопные полосы не дают однозначного решения относительно природы флукуационных полос, были исследованы спектры испускания и поглощения паров над борным ангидридом в видимой и инфракрасной области при температурах 1200—1550° С в инертной (He, Ar, N<sub>2</sub>), окислительной (O<sub>2</sub>) и восстановительной (H<sub>2</sub>) атмосферах и в присутствии паров воды.

Окись бора помещалась в трубку из термостойкого фарфора и нагревалась в графитовой печи. С помощью стеклянных насадок с окнами трубка присоединялась к вакуумной установке, которая служила для откачки и наполнения системы различными газами. Перед началом работы окись бора тщательно обезгаживалась при 1000° и непрерывной откачке (трубки из термостойкого фарфора позволяли достигать вакуума порядка 1·10<sup>-3</sup> мм рт.ст. при 1550°). Температура измерялась внутри трубки платино-платинородиевой термопарой или оптическим пирометром. Спектр испускания и поглощения в видимой области снимался на спектрографе ИСП-22. Спектр поглощения регистрировался с помощью спектрофотометрической пристав-

ки конструкции Дианова-Клокова (8). Спектры испускания и поглощения в инфракрасной области снимались на спектрометре ИКС-6 с усилителем переменного тока, собранным по схеме Маркова (9). Так как анализ спектров в видимой и инфракрасной областях показал, что спектры испускания и поглощения полностью совпадают во всех исследуемых атмосферах, то исследования велись по спектрам поглощения.

В литературе (5) отмечалось взаимодействие окиси бора с фарфоровыми трубками, поэтому было проверено влияние материала трубки на спектр паров над нагретой окисью бора. Для этого в фарфоровую трубку вставлялся цилиндр, свернутый из платиновой фольги. Но, как показали опыты, такая мера предосторожности не обязательна.

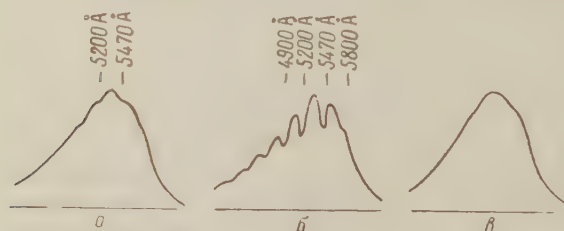


Рис. 2. Влияние различных атмосфер на интенсивность «флуктуационных полос» поглощения при 1500° (давление газа 250 мм). а — He, б — O<sub>2</sub>, в — H<sub>2</sub>

На рис. 2 представлена зависимость интенсивности флуктуационных полос поглощения от характера атмосферы. В инертной атмосфере флуктуационные полосы возникают только при температурах 1400—1550°, при этом их интенсивность очень мала. Добавление

кислорода даже в малых количествах (3 мм рт. ст.) резко повышает интенсивность флуктуационных полос, причем с увеличением давления кислорода возрастает и интенсивность полос. При атмосферном давлении кислорода свечение появляется уже при 1200°. При наличии водорода флуктуационные полосы вообще не возникают; более того, водород гасит уже имеющееся свечение. Пропускание паров воды над нагретой окисью бора вызывает сильный перенос вещества в результате образования борной кислоты, при этом флуктуационные полосы отсутствуют.

Масс-спектрометрическое исследование паров над окисью бора (10, 11) при температурах порядка 1300° показало, что в вакууме или в инертной атмосфере пар над борным ангидридом состоит в основном из молекул B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Поэтому anomальное влияние кислорода на интенсивность флуктуационных полос по сравнению с инертной атмосферой указывает на то, что эти полосы принадлежат другому кислородному соединению бора с более высоким содержанием кислорода, чем молекула B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. По нашему мнению, это радикал BO<sub>2</sub> (12). Тогда увеличение интенсивности флуктуационных полос при добавлении кислорода может быть объяснено реакцией B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 1/2 O<sub>2</sub> = 2BO<sub>2</sub>, а возникновение флуктуационных полос в инертной атмосфере при температурах 1400—1500° обусловлено незначительной диссоциацией окиси бора B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = BO + BO<sub>2</sub>. Количественные измерения зависимости интенсивности флуктуационных полос от давления кислорода (13) полностью подтверждают, что носителем флуктуационных полос является радикал BO<sub>2</sub>. Этот вывод хорошо согласуется с изотопными сдвигами, о которых говорилось выше.

При исследовании инфракрасных спектров в области от 3 до 12 μ нами была обнаружена только одна полоса около 2000 см<sup>-1</sup>, которая обусловлена колебаниями двойной связи B = O молекулы B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (14). Интенсивность полосы поглощения 2000 см<sup>-1</sup> одинакова в атмосфере гелия, аргона, азота, кислорода и водорода и сильно возрастает при пропускании паров воды, очевидно, за счет увеличения концентрации молекул, содержащих группу B = O. Такой молекулой кроме B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в присутствии паров воды может быть и молекула HBO<sub>2</sub>. То, что кислород практически не влияет на интенсивность полосы 2000 см<sup>-1</sup>, говорит о том, что концентрация радикала BO<sub>2</sub> при 1550° невелика по сравнению с концентрацией молекул B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



Сделанный нами в 1958 г. вывод о том, что флуктуационные полосы обусловлены радикалом  $\text{BO}_2$  <sup>(12)</sup>, подтверждается только что вышедшей работой Каскена и Милликена <sup>(15)</sup> по исследованию интенсивности флуктуационных полос в триметилборатных пламенах.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
3 X 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> R. W. Pearse, A. G. Gaydon, *The Identification of Molecular Spectra*, London, 1950. <sup>2</sup> H. Kayser, *Handbuch der Spectroskopie*, 5, 1910. <sup>3</sup> N. L. Singh, *Proc. Indian Acad. Sci.*, A29, 424 (1949). <sup>4</sup> E. Pungor, I. Kankoly Thege, *Acta chim. Acad. Sci. Hung.*, 13, 39 (1957). <sup>5</sup> J. R. Soulen, P. Sthapitanonda, J. L. Margrave, *J. Phys. Chem.*, 59, 132 (1955). <sup>6</sup> J. R. Soulen, J. L. Margrave, *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 2911 (1956). <sup>7</sup> А. А. Мальцев, В. Г. Винокуров, В. М. Татевский, *Физ. сборн. Львовск. унив.*, в. 3 (8), 480 (1957). <sup>8</sup> В. И. Дианов-Клоков, *Зав. лаб.*, 21, 361 (1955). <sup>9</sup> М. Н. Марков, *ЖТФ*, 24, 1867 (1954). <sup>10</sup> P. Bradt, *National Bureau of Standards Report*, 3016, January, 1954. <sup>11</sup> M. G. Inghram, R. F. Porter, W. A. Chupka, *J. Chem. Phys.*, 25, 498 (1956). <sup>12</sup> В. М. Татевский и др., *Научный отчет за второй квартал 1958 г. лаборатории молекулярной спектроскопии*, № 210, Химфак, МГУ, 1958. <sup>13</sup> В. К. Матвеев, А. А. Мальцев, В. М. Татевский, *Вестн. Московск. унив.*, № 1 (1961). <sup>14</sup> D. White, P. N. Wolsh, D. E. Mann, *J. Chem. Phys.*, 28, 508 (1958). <sup>15</sup> W. E. Kaskan, R. C. Millikan, *J. Chem. Phys.*, 32, 1273 (1960).

И. Л. РОЙХ и И. П. БОЛОТИЧ

О СООТНОШЕНИИ МЕЖДУ ВЫДЕЛЯЮЩЕЙСЯ  $H_2O_2$   
И КОЛИЧЕСТВОМ ОБРАЗУЮЩИХСЯ МОЛЕКУЛ ОКИСЛА  
ПРИ АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ Mg и Al

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 5 IX 1960)

Фотографический метод исследования атмосферной коррозии металлов основан на том, что образовавшаяся при окислении перекись водорода обладает способностью создавать скрытое фотографическое изображение. Благодаря разработанному способу повышения чувствительности фото-слоя к действию паров  $H_2O_2$  можно исследовать коррозию металлов в очень ранних стадиях (доли секунды от начала окисления <sup>(1)</sup>). В этом отношении, так же как и по своей простоте, фотографический метод исследования обладает преимуществом перед другими известными методами. Для его обоснования необходимо показать, что образовавшаяся при окислении металлов  $H_2O_2$  является одним из основных звеньев коррозионного процесса <sup>(2)</sup>. Доказательством этого могло бы служить совпадение результатов исследования кинетики атмосферной коррозии, проведенного фотографическим методом и каким-либо другим, теоретически и экспериментально обоснованным. В качестве метода для сравнения был выбран оптический поляризационный метод исследования тонких пленок, теоретически разработанный Друдом <sup>(3)</sup> и широко экспериментально примененный и уточненный Тронстадом и Винтерботтомом <sup>(4)</sup> для исследования коррозии металлов. Этот метод основывается на изучении параметров эллиптической поляризации света ( $\Delta$  и  $\psi$ ), отраженного от металлической поверхности, которые изменяются при окислении и зависят от оптических свойств металла и толщины окисной пленки на его поверхности. Эти параметры связываются с толщиной окисной пленки и ее показателем преломления следующими зависимостями:

$$L = \frac{\Delta - \bar{\Delta}}{A \left(1 - \frac{1}{n_1^2}\right)}; \quad n_1^2 = \frac{1 + \frac{2\psi - 2\bar{\psi}}{\Delta - \bar{\Delta}} \cdot \frac{\cos^2 \varphi - a}{a' \sin 2\bar{\psi}}}{\cos^2 \varphi}, \quad (1)$$

где

$$A = -\frac{4\pi}{\lambda} \frac{\cos \varphi \sin^2 \varphi (\cos^2 \varphi - a)}{(\cos^2 \varphi - a)^2 + a'^2}; \quad a = \frac{1 - \kappa^2}{n^2 (1 + \kappa^2)^2}, \quad a' = \frac{2\kappa}{n^2 (1 + \kappa^2)^2},$$

$L$  — толщина слоя,  $n_1$  — показатель преломления слоя,  $\lambda$  — длина волны падающего монохроматического света,  $n$  — показатель преломления металла,  $\kappa$  — коэффициент поглощения металла,  $\varphi$  — угол падения луча на металлическую поверхность,  $\psi$  — угол наклона плоскости колебаний падающего линейно поляризованного света к плоскости падения, характеризующий относительное изменение амплитуд компонент, расположенных в плоскости падения и перпендикулярно к ней для отраженного света.

При отражении изменяются не только амплитуды компонент, но и их фазы. Если  $\delta_{||}$  и  $\delta_{\perp}$  — фазы этих компонент после отражения, то  $\delta_{||} - \delta_{\perp} = \Delta$ . Черточки над  $\bar{\Delta}$  и  $\bar{\psi}$  означают, что эти параметры определены для чистой металлической поверхности, а  $\Delta$  и  $\psi$  без черточек обозначают параметры

при наличии окисной пленки. Оптические постоянные металла выражаются через  $\bar{\Delta}$  и  $\bar{\varphi}$ , приближенно, следующим образом:

$$n = \frac{\sin \varphi \operatorname{tg} \varphi \cos 2\bar{\varphi}}{1 + \cos \bar{\Delta} \sin 2\bar{\varphi}}, \quad \kappa = \sin \bar{\Delta} \operatorname{tg} 2\bar{\varphi}. \quad (2)$$

Методика эксперимента требует, чтобы условия отражения на поверхности металла были одинаковыми по всей площади, на которую падают лучи. т. е. должна быть одна и та же плоскость падения и угол падения. Для этого образцы Mg и Al подвергались тонкой шлифовке с помощью паст ГОИ. Высота неровностей профиля металлической поверхности лежала в пределах 10—11 классов ( $H_{\text{ск}} = 0,14\text{—}0,1\text{ м}$ ). Подготовленный образец помещался на столик сконструированного в нашей лаборатории поляризационного гониометра\*, после чего снимались начальные значения  $\bar{\Delta}$  и  $2\bar{\varphi}$  для чистой металлической поверхности. По  $\bar{\Delta}$  и  $2\bar{\varphi}$  на основании формул (2) вычислялись постоянные  $n$  и  $\kappa$  для металла. Затем, по мере образования на поверхности металла слоя окисла, измерялись значения  $\bar{\Delta}$  и  $2\bar{\varphi}$ . По этим значениям, используя формулы (1), определялись  $L$  и  $m$  слоя окисла на металле в различные моменты времени после начала окисления. Использование лампы СВД-120А с яркостью около 5000 стильбов, тщательная адаптация глаза (15 мин.), строгое соблюдение неподвижности образца на предметном столике в течение всего процесса исследования кинетики

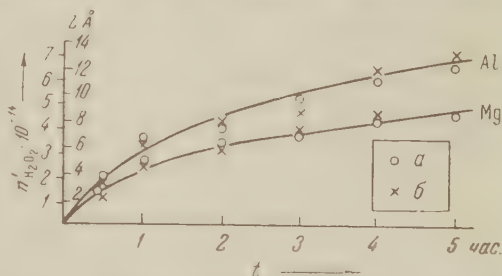


Рис. 1. Кривые кинетики окисления Mg и Al, полученные фотографическим и оптическим методами. а — оптический метод, б — фотографический метод

(5 час.) обеспечили возможность измерения  $L$  в 2—3 Å. Для  $n$ ,  $\kappa$  и  $m$  получены следующие данные: при  $\lambda = 5890\text{ Å}$  и  $\varphi = 60^\circ$  для Al  $n = 2,37$ ;  $\kappa = 1,53$ ;  $m = 1,51$ ; для Mg  $n = 0,484$ ;  $\kappa = 6,93$ ;  $m = 1,7$ . Результаты измерений дают возможность построить кривые кинетики роста окисла на Mg и Al, которые представлены на рис. 1.

Исследования проводились при  $20 \pm 1^\circ$  и относительной влажности  $r = 63 \pm 5\%$ . Каждая точка на графике является средним значением из десяти измерений для Al и восьми — для Mg.

Необходимо иметь в виду, что поверхность металла во всех случаях в начале исследования никогда не была достаточно чистой от слоя окисла<sup>(5)</sup>. Кроме того, оптическими исследованиями показано<sup>(6)</sup>, что на всех окисляющихся металлах происходит также образование поверхностной адсорбированной газовой пленки, которая, например, для Al достигает 9 Å. Если исходить из этих данных, суммарная толщина начальной пленки должна привести к изменению  $\bar{\Delta}$  и  $2\bar{\varphi}$  для Al, соответственно, на величины 1—1,5° и 10'—12'. Такое изменение  $\bar{\Delta}$  и  $2\bar{\varphi}$ , принятых за начальные значения для чистого металла, незначительно влияет на изменение  $n$  и  $\kappa$ , вычисляемых по формулам (2). При вычислениях  $L$  это дает ошибку около 2—3%.

Отсюда приводимый на графиках прирост толщины пленки окисла на Mg и Al можно считать вполне достоверным. Определения толщины окисла на Al через 24 часа давали значения  $L = 17\text{—}20\text{ Å}$ . В дальнейшем, с течением времени, рост окисной пленки сильно замедлялся и через сутки  $L$  возрастало менее, чем на 4 Å. На Mg и через 2—3 суток обнаруживалось увеличение толщины окисла:  $L_{24\text{ч}} \sim 15\text{ Å}$ ;  $L_{48\text{ч}} \sim 22\text{ Å}$ .

Спрямление кривых на рис. 1 дает следующие закономерности роста  $L$

\* Пользуемся случаем выразить благодарность В. А. Марченко, с большой тщательностью выполнившего механическую часть поляризационного гониометра.



в исследованном интервале времени (5 час.): для Al  $L^2 = 31 t$ ; для Mg  $L^{2,69} = 63 t$ . В таких же условиях температуры, влажности и подготовки образцов проведены исследования кинетики окисления Mg и Al фотографическим методом.

Химический состав исследованных металлов (примеси в %):

	Fe	Si	Mg	Cu
Mg	0,004	0,009	0,0021	—
Al	0,0016	0,0016	—	0,001

Тонко шлифованные образцы Mg и Al помещались на фотопластинку и выдерживались на ней 0,5, 1, 2, 3, 4, 5 часов. Фотометрированием устанавливалась оптическая плотность почернений  $D$ , полученных в результате действия

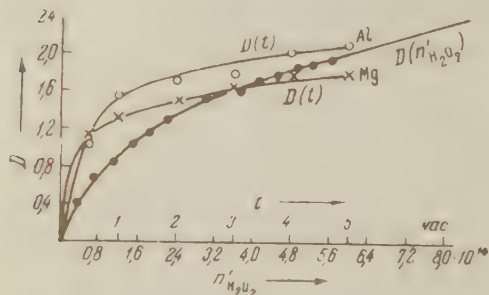


Рис. 2. Кривые зависимости оптической плотности  $D$  от времени экспозиции Mg и Al на фотопластинке и от числа выделившихся молекул  $H_2O_2$ , попадающих на фотослой

выделяющейся при окислении  $H_2O_2$  на фотослой (рис. 2). Затем производился пересчет значений оптической плотности почернений (являющихся средними из шести опытов) на абсолютное число выделившихся молекул  $H_2O_2$ . Для этого:

1. Установлена зависимость между плотностью почернения  $D$  и концентрацией раствора  $H_2O_2$ , вызывающего данное почернение.

2. Определено количество  $v$  испарившегося раствора  $H_2O_2$  в условиях опыта (над поверхностью испаряющегося раствора в течение 1 мин. на расстоянии 2 мм поме-

щалась фотопластинка, эмульсией к раствору, при  $20 \pm 1^\circ$  и при  $r = 63 \pm 5\%$ ). Получено  $v = 0,218 \text{ мг/см}^2 \cdot \text{мин.}$ , постоянное для концентрации раствора  $H_2O_2$  в исследованном интервале 0,05—2%.

3. Рассчитана молярная доля  $H_2O_2$   $y_h$  в парах над раствором перекиси водорода определенной концентрации по формуле Скэтчарда и др. (7). Зная  $v$  и  $y_h$ , можно вычислить количество  $n'$  молекул  $H_2O_2$ , вызывающих данное почернение, так как между выделившимся и попавшим на фотослой числом молекул  $H_2O_2$  существует прямая зависимость (1):

$$n'_{H_2O_2} = v y_h N / M_h \quad (3)$$

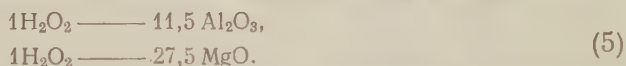
( $N$  — число Авогадро,  $M_h$  — молекулярный вес раствора  $H_2O_2$ ). Но так как фотопластинка расположена на расстоянии 2 мм от поверхности раствора, а  $n'_{H_2O_2}$  убывает с высотой экспоненциально (8), то

$$n'_{H_2O_2} = n^0_{H_2O_2} e^{-0,417 \cdot z} \quad (4)$$

будет тем количеством молекул  $H_2O_2$ , которое, выделяясь с  $1 \text{ см}^2$  поверхности раствора, вызывает на  $1 \text{ см}^2$  видимой поверхности фотопластинки данное почернение, если она расположена непосредственно у раствора. По вычисленным таким образом значениям  $n'_{H_2O_2}$  построен градуировочный график  $D = D(n')$  (рис. 2). Пользуясь этим графиком, можно перейти к кинетике выделения  $H_2O_2$  при окислении Mg и Al (рис. 1).

Совпадение кривых кинетики окисления Mg и Al в указанном интервале времени, полученных фотографическим и оптическим методами, указывает на существование линейной зависимости между числом выделившихся молекул  $H_2O_2$  и толщиной окисной пленки. Это позволяет сделать вывод, что элементарному акту образования молекул окисла соответствует строго определенное количество образовавшихся молекул  $H_2O_2$ . Вследствие этого выделяющаяся при окислении  $H_2O_2$  может служить критерием изучения коррозионного процесса на металле.

В дальнейшем выяснялось соотношение между числом выделившихся молекул  $\text{H}_2\text{O}_2$  и числом молекул окислов  $\text{MgO}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Для вычисления абсолютного числа молекул окисла, соответствующего числу выделившихся молекул  $\text{H}_2\text{O}_2$ , необходимо знание величины истинной поверхности окисляющегося образца. Для того чтобы выяснить влияние класса шлифовки на величину истинной поверхности металлов, были проведены специальные исследования на профилографе — профилометре типа «Калибр — ВЭИ» (вертикальное увеличение при снятии профилограмм поверхности может изменяться от 2000 до 120000 раз, по горизонтали — от 117 до 4200 раз). Определялась длина кривой профиля поверхности металла при различной обработке с учетом увеличений по вертикали и горизонтали, которые подставлялись для каждого случая шлифовки. Сравнение длины кривой профиля поверхности с соответствующей прямой дает возможность судить о величине истинной поверхности металла по сравнению с геометрической. В результате было установлено, что неровности профиля в пределах 0,01—0,1 м вызывают увеличение геометрической поверхности не более чем на 3%. На основании опытов по измерению количества адсорбированных ионов на металлах Эрбахер<sup>(9)</sup> пришел к выводу, что истинная поверхность металлов, независимо от вида шлифовки, в 2,5 раза больше геометрической. Сопоставление наших данных с данными Эрбахера позволяет сделать вывод, что отличие геометрической поверхности металлов от истинной вызывается неровностями, лежащими за пределами наиболее высокого класса обработки металлов. С учетом коэффициента шероховатости, равного 2,5, получаем следующие соотношения между числом выделившихся молекул  $\text{H}_2\text{O}_2$  при окислении и соответствующим числом молекул окисла:



Приведем пример расчета соотношений (5). При двухчасовой экспозиции на фотопластинке  $\text{Mg}$  дает почернение  $D = 1,51$ . Этому  $D$  соответствует  $n_{\text{H}_2\text{O}_2} = 3,15 \cdot 10^{14}$ , представляющее число молекул, выделяющихся с 1  $\text{cm}^2$  видимой поверхности металла (формулы (3) и (4) и рис. 2). Если учесть коэффициент шероховатости 2,5, то 1  $\text{cm}^2$  видимой поверхности фотопластинки соответствует  $(2,5 \cdot 1) \text{ cm}^2$  истинной поверхности металла. В объеме окисла  $V$ , образовавшемся на  $\text{Mg}$  под этой поверхностью за 2 часа, содержится число молекул  $n'_{\text{MgO}}$ , равное:

$$n'_{\text{MgO}} = \frac{(2,5 \cdot 1) \text{ cm}^2 \cdot L \cdot 10^{-8} \text{ cm} \cdot d \text{ г/см}^3 \cdot N \text{ 1/моль}}{M_{\text{MgO}} \text{ г/моль}} = 85,3 \cdot 10^{14}.$$

Таким образом, для  $\text{Mg}$  числу выделившихся молекул  $n_{\text{H}_2\text{O}_2} = 3,14 \cdot 10^{14}$  соответствует  $n_{\text{MgO}} = 85,3 \cdot 10^{14}$ , или  $1\text{H}_2\text{O}_2 \text{ — } 27,2\text{ MgO}$ . Проведая подобные вычисления для всех экспериментальных значений  $D$  и  $L$  и усредняя, получим (5). Если учесть результаты работы<sup>(2)</sup>, в которой авторы пришли к выводу, что одной молекуле окисла соответствует образование одной молекулы  $\text{H}_2\text{O}_2$ , то из соотношения (5) можно прийти к заключению о распаде значительной части перекиси водорода на поверхности металлов.

Одесский технологический институт  
им. И. В. Сталина

Поступило  
5 IX 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> И. Л. Ройх, ЖФХ, 31, 1959 (1957). <sup>2</sup> Т. М. Абрамова, И. Л. Ганкина, А. С. Фоменко, ДАН, 129, № 4 (1959). <sup>3</sup> P. Drude, Wied. Ann., 36, 532, 5 (1889); 39, 481 (1890). <sup>4</sup> L. Tronstad, Trans. Farad. Soc., 31, 1151 (1935); Winterbottom, Det. kgl. Norske Videnskabers selskabs skrifter, № 1 (1955). <sup>5</sup> Н. А. Шишкова, В. В. Андреева, Н. К. Андрущенко, Строение и механизм образования окисных пленок на металлах, Изд. АН СССР, 1959. <sup>6</sup> В. В. Андреева, Тр. Инст. физ. химии АН СССР, в. 6, 79 (1957); L. Vlasáková, Werkstoff- und Korrosion, № 8/9, 536 (1958). <sup>7</sup> G. Skatchard, G. Kavanagh, L. Ticknor, J. Am. Chem. Soc., 74, 3715 (1952); У. Шамб, Ч. Сеттерфильд, Р. Вейтс, Перекись водорода, ИЛ, 1958. <sup>8</sup> И. Л. Ройх, И. П. Болотич, ДАН, 10, 116 (1958). <sup>9</sup> O. Erbacher, Zs. Phys. Chem., A, 163, 196 (1933).

К. К. АНДРЕЕВ и Б. Н. КОНДРИКОВ

## О ГОРЕНИИ СМЕСЕЙ АЗИДА СВИНЦА И ЖИДКИХ НИТРОЭФИРОВ

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 31 X 1960)

Азид свинца является типичным инициирующим взрывчатым веществом и всегда дает детонацию даже при тех условиях (поджигание при высокой плотности, в глубоком вакууме, начальная стадия процесса при ударе и т.п.), при которых многие вещества способны гореть. Очевидно, что неспособность азид свинца к горению связана с крайней неустойчивостью последнего. Установив характеристики горения азидов, можно было бы выяснить те их особенности, которые обуславливают неустойчивость его горения.

Известно, что если азид свинца (до 30–40%) смешивать с некоторыми вторичными взрывчатыми веществами (желатинированным нитроглицерином или нитроцеллюлозой), то такие смеси способны устойчиво гореть при атмосферном давлении. Представляло интерес изучить подобные смеси в отношении влияния давления на характер и скорость горения при различных содержаниях азидов и вблизи области условий, приводящих к переходу горения во взрыв.

В качестве вторичных взрывчатых веществ применялись жидкие нитроэфиры (нитроглицерин, нитроглицерин и нитроглицерин), обычно желатинированные небольшим количеством (3%) коллоксилина. В качестве второго компонента смеси, помимо азид свинца, частично изучали также стират свинца и пикрат калия. Смеси готовили следующим образом. Нитроэфир осторожно смешивали с тонкодисперсным азидом, смесь вводили в стеклянную трубочку малого диаметра, которую помещали в бомбу постоянного давления с окнами, наполнявшуюся азотом и иногда углекислотой. Поджигание производилось накаливаемой током нихромовой проволокой непосредственно или через слой желатинированного нитроглицерина. Скорость и характер горения фиксировали при помощи фоторегистра, реже — кинокамеры. Изученный интервал давлений 1–70 ат.

Опыты показали, что в области низких давлений, при которых нитроглицерин горит устойчиво, смеси, содержащие азид (10% и выше), или не загораются, или, загоревшись, быстро затухают, или дают взрыв. Взрыв получается тем легче, чем больше азид содержит смесь; его возникновение облегчается также поджиганием непосредственно проволокой, особенно

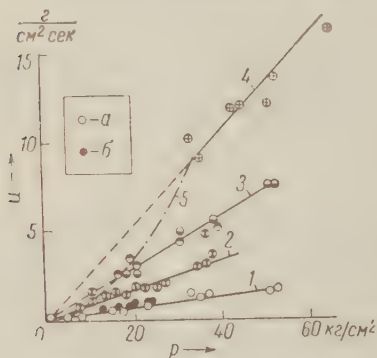


Рис. 1. Влияние состава и давления на возможность и скорость горения смесей азид свинца с желатинированным нитроглицеролом. Процентное содержание  $PbN_6$  в смеси: 1 — 0, 2 — 10; 3 — 30; 4 — 50; 5 — 60. Нижние участки прямых, отсекаемые штрих-пунктирной кривой 5, отвечают области, в которой при поджигании происходит не горение, а затухание или взрыв



если она введена в вещество на некоторую глубину\*. Повысив давление, можно предотвратить затухание или взрыв и получить горение смеси\*\*. Чем больше содержание азида, тем выше то давление ( $p_{кр}$ ), начиная с которого смесь приобретает способность гореть. Зависимость между ними выражается соотношением:

$$p_{кр} = 4,10 \exp(1,32 m) \text{ кг/см}^2,$$

где  $m$  — содержание азида в смеси в г/см<sup>3</sup>.

Скорость горения смесей прямо пропорциональна давлению:

$$u = [a \exp(bm)] p.$$

Если выражать  $m$  в г/см<sup>3</sup>, а  $p$  в кг/см<sup>2</sup>, то  $a = 0,035$ ,  $b = 1,31$ .

Критические давления для смесей, содержащих различные количества азида, и зависимость скорости горения от давления показаны на рис. 1. Рис. 2 иллюстрирует влияние содержания азида, способа поджигания и давления на характер процесса.

Сходным образом ведут себя смеси азида и с другими нитроэфирами. Так, 50% смесь на основе слабо желатинированного нитроглицерина затухает при 2 ат., но уже, начиная с 3 ат. и выше, устойчиво горит со скоростью, приближенно линейно растущей с давлением. Аналогично ведет себя и смесь с нежелатинированным нитроглицерином: при 3,7 ат. поджигание привело к неполному взрыву, при 4,9 ат. к затуханию, при 5,4 ат. и более высоких давлениях наблюдалось горение, как правило, без перехода во взрыв.

Получается своеобразная картина. Во-первых, смесь на основе нитроглицерина, способность которого к нормальному (невозмущенному) горению гораздо меньше, чем нитроглицоля, горит, начиная с меньших давлений, чем нитроглицолевая смесь. Во-вторых, в определенной области давлений, в которой нитроглицерин из-за турбулизации фронта не горит, а азид, как ему свойственно, детонирует, смесь равных количеств нитроглицерина и азида оказывается способной к устойчивому горению. Наконец, при тех повышенных давлениях, при которых нитроглицерин вновь начинает гореть, но уже на турбулентном режиме, т. е. с большой скоростью, добавление к нему азид свинца, очевидно, затрудняя турбулизацию, резко (примерно вдвое) снижает линейную скорость горения. Последнее наблюдается и при горении жидкого нитроглицоля с азидом свинца при давлениях выше 20 ат. Смесь на основе желатинированного нитродиглицоля (50 : 50) при умеренно повышенных давлениях не горела (38 и 47 ат.) или, прогорев немного, затухала (51 ат.); при 53, 55 и 60 ат. горела устойчиво со скоростью 1—1,5 см/сек.

Таким образом, для смесей азид свинца со всеми изученными нитроэфирами наблюдается своеобразное влияние давления на возможность

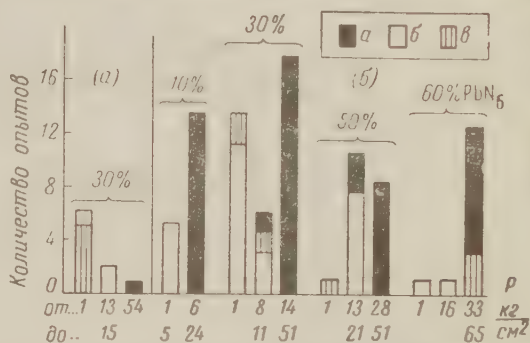


Рис. 2. Влияние состава, давления и способа воспламенения на поведение смесей азид свинца с желатинированным нитроглицеролом при поджигании. а — воспламенение непосредственно проволокой, б — воспламенение через слой желатинированного нитроглицоля. а — горение, б — затухание, в — детонация

\* Это влияние тождественно тому, которое наблюдалось при поджигании нитроглицерина (1). Искусственное утолщение слоя нагреваемой жидкости приводит к локальной вспышке, которая, если она достаточно интенсивна, а вещество восприимчиво к ударной волне, вызывает детонацию ненагреваемой части заряда.

\*\* Предотвратить затухание и получить горение смеси при некоторых условиях можно также, увеличив диаметр заряда. Иными словами, добавление азид свинца в этом случае увеличивает критический диаметр горения.

орения. Затухающее или переходящее во взрыв при малых давлениях горение становится устойчивым при больших давлениях. Парадоксальность этого влияния давления состоит в том, что в данном случае его повышение не только не способствует переходу горения во взрыв (или затуханию), как это наблюдалось в ряде случаев, но оказывает обратное влияние, повышая устойчивость горения.

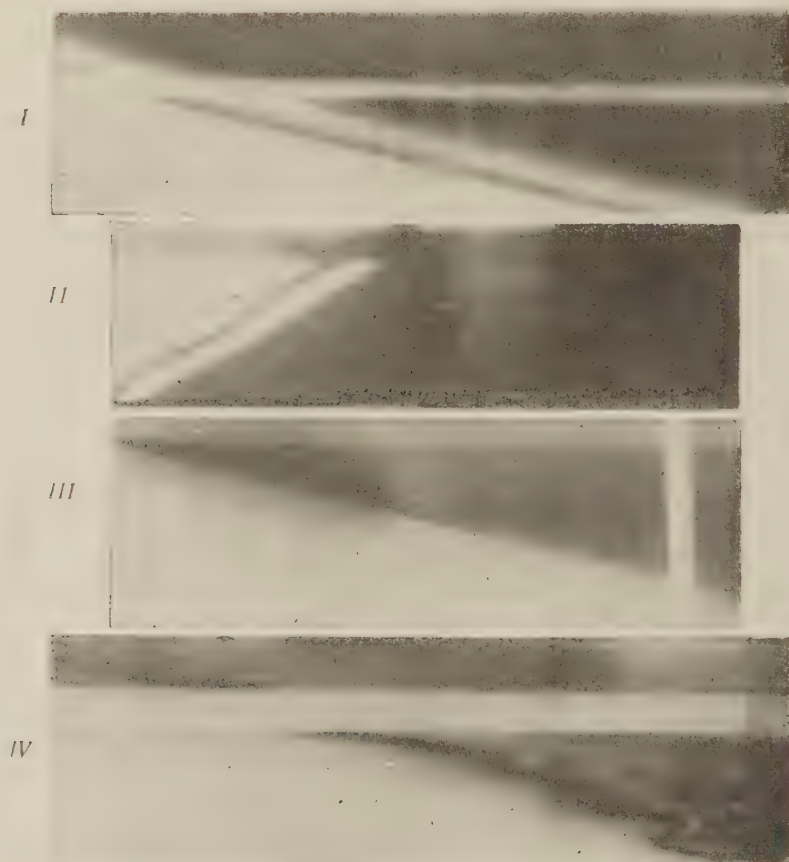


Рис. 3. Горение смесей азидов свинца с желатинированным нитроглицеролом (фотографии, полученные с помощью барабанного фоторегистра). Процентное содержание азидов свинца ( $a$ ) и давление в  $\text{кг/см}^2$  ( $b$ ). I:  $a = 10$ ,  $b = 22$  (негатив, видны четыре зоны пламени); II:  $a = 50$ ,  $b = 21$  (позитив); III:  $a = 60$ ,  $b = 65$  (негатив); IV:  $a = 30$ ,  $b = 25$  (негатив, горение неравномерное)

Это влияние естественно объясняется, однако, если исходить из представления<sup>(2)</sup> о том, что переход горения в взрыв связан с охватом химической реакцией при поджигании слоя взрывчатого вещества некоторой критической толщины. Взрыв этого слоя, точнее взвеси частиц взрывчатого вещества, образовавшихся при развитии реакции в нем, если он приводит к образованию достаточно большого скачка давления, вызывает взрыв остальной части заряда. Если скачок давления недостаточен, то он приводит или к затуханию вследствие нарушения прогретого слоя, или, при малой амплитуде, к пульсирующему горению. Возникновение взрыва взвеси зависит также от времени пребывания азидов в прогретом состоянии. Если это время меньше периода индукции, то азид сгорит прежде, чем успеет дать вспышку.

На то, что важно не непосредственно давление, а именно толщина реагирующего слоя и длительность его существования, указывает зависимость

явления от скорости горения нитроэфира. Смеси на основе нитроглицерина, горящего быстрее, чем нитроглицоль, приобретают способность гореть устойчиво, начиная с меньших давлений; медленнее горящие нитродиглицево-вые смеси, напротив, дают устойчивое горение лишь при значительно больших давлениях, чем нитроглицево-вые.

Интересно поведение нитродиглицево-вых смесей, содержащих вместо азида свинца пикрат калия. При небольших его содержаниях (5%) горение при атмосферном давлении идет с малой скоростью, близкой к скорости горения желатины. Увеличение содержания пикрата до 7—20% приводит в область затухания; при 24% и выше вновь имеет место горение со значительно большей скоростью, растущей с увеличением содержания пикрата. Эта зависимость сходна с наблюдавшейся для азидных смесей с тем отличием, что увеличение содержания пикрата приводит смесь вновь в область возможности горения, так как пикрат в отличие от азидов к нему способен. Опять-таки для быстрее горящего нитроглицоля область затухания начинается при большем содержании пикрата. Отметим также, что внешне картина горения этих смесей похожа на полученную А. Ф. Беляевым<sup>(3)</sup> для смесей стифната свинца с тринитротриазидобензолом.

Неспособность к горению в промежуточной области содержания пикрата калия, по-видимому, обусловлена тем, что микровспышки частиц пикрата перемешивают прогретый слой и усиливают теплоотвод, а горению на режиме диспергирования, свойственном чистому пикрату, мешает нитроэфир, в частности, поглощая тепло на свое испарение.

Фотоснимки горения показывают сложную полизональную структуру пламени\*, причем протяженность отдельных зон для различных смесей и давлений неодинакова. Наблюдаются также различные типы неравномерного горения. В качестве примеров на рис. 3 I приведен снимок горения смеси желатинированного нитроглицоля с азидом свинца (90:10) при 22 ат., на негативе видны 4 зоны свечения, на рис. 3 II показано горение смеси 50:50 при 21 ат., на рис. 3 III — смеси 40:60 при 65 ат. на рис. 3 IV — неравномерное горение смеси 70:30 при 25 ат.

Полученные данные позволяют также оценить скорость горения азидов с большим приближением, чем это можно было сделать на основании предшествующих работ. Б. С. Светлов еще в 1952 году показал, что скорость горения в манометрической бомбе при добавлении азидов свинца к стифнату свинца резко падает, тогда как на скорость горения гремучей ртути добавление азидов не влияет (смеси содержали также небольшие количества битума). Таким образом, по-видимому, скорость горения азидов свинца значительно меньше, чем стифната\*\*, и близка к скорости горения гремучей ртути (при атмосферном давлении — около 1,5 см/сек<sup>3</sup>). Если экстраполировать зависимость скорости горения от содержания азидов, полученную для интервала его весовых концентраций от 0,1 до 0,6, на 1, то получается значение скорости горения азидов при атмосферном давлении 3,5 см/сек. Это говорит за то, что крайняя неустойчивость горения азидов свинца связана не с исключительно большой скоростью горения, как это иногда полагают<sup>(3)</sup>, а, по-видимому, с интенсивным диспергированием, происходящим при его поджигании, и взрывоподобным сгоранием образовавшейся взвеси.

Московский химико-технологический институт  
им. Д. И. Менделеева

Поступило  
21 X 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> К. К. Андреев, Б. С. Самсонов, Научн. докл. высш. школы, хим. и хим. технол., № 2, 229 (1958). <sup>2</sup> К. К. Андреев, Proc. Roy. Soc., A246, 257 (1958); К. К. Андреев, Изв. АН СССР, ОТН, энергетика и автоматика, № 4, 188 (1959). <sup>3</sup> А. Ф. Беляев, Сборн. Физика взрыва, № 1, 1950, стр. 185.

\* Как показали некоторые из проведенных нами опытов, пламя особенно сложной структуры образуется при горении смесей желатинированного нитроглицоля с хлоридом свинца (10—30%). В нем можно свободно различить пять четко разграниченных зон свечения.

\*\* По данным Б. С. Светлова и А. Е. Фогельзана скорость горения стифната свинца в большом диапазоне давлений приближенно постоянна и составляет 30 см/сек.





М. Н. ГРАММ, Н. И. ГРИДНЕВ и А. Х. ХОДЖИМАТОВ

К ГЕНЕЗИСУ КАЙНОЗОЙСКИХ МОЛАСС ЦЕНТРАЛЬНОЙ ЧАСТИ  
ФЕРГАНСКОЙ ВПАДИНЫ  
(ПО МАТЕРИАЛАМ ГЛУБОКОГО БУРЕНИЯ)

(Представлено академиком Д. В. Наливкиным 17 VIII 1960)

Континентальное происхождение кайнозойских моласс Ферганы в настоящее время признается всеми. Однако дальнейшая расшифровка понятия «континентальный» вызывает существенные разногласия. Часть исследователей, развивая представления Д. В. Наливкина и В. И. Попова (<sup>1-3</sup>), относят эту формацию к аллювиальным и пролювиальным образованиям (фации подножий, по Д. В. Наливкину), среди которых озерные стложения занимают подчиненное место (<sup>4, 5</sup>). В самой нижней, олигоценовой, части разреза моласс существенную роль играют морские фации (сумсарские слои), которые в отдельных участках Южной Ферганы замещены наземными осадками. Озерные фации, встречающиеся в более высоких частях разреза и развитые главным образом в Северо-Западной Фергане, по мнению этих исследователей, образовались в пределах аллювиальной равнины.

Другие исследователи придерживаются мнения, согласно которому Ферганская впадина после ухода сумсарского моря была сначала занята реликтовым, а затем озерным бассейном, существовавшим здесь до конца неогена и даже в начале антропогена (<sup>6, 7</sup>). При этом высказывается предположение, что по периферии впадины обнажаются наиболее грубые, прибрежные осадки и что осадки срединной части бывшего озера скрыты под более молодыми образованиями (<sup>7</sup>).

Нельзя не признать, что если разносторонний фактический материал, накопленный в результате изучения периферических разрезов моллас, свидетельствует о наземном происхождении, то отсутствие данных о строении моллас в центре впадины, несомненно, оставляет место и для гипотезы об озерном происхождении.

С этой точки зрения большой интерес представляют материалы, полученные по глубокой, так называемой Центрально-Ферганской скважине, бурившейся Ферганнефтекомбинатом в 1950—1955 гг. Сведения об этой скважине опубликованы в двух работах (<sup>8, 9</sup>). В настоящей статье мы ставим своей целью охарактеризовать литолого-фациальные особенности вскрытых отложений, выявленные в результате изучения кернов, и показать их действительную природу.

Центрально-Ферганская скважина расположена в равнинной части впадины, на левобережье р. Сыр-Дарьи, у сел. Гур-Тепе (южнее г. Намангана). Положение ее не является строго центральным, но в соответствии с имеющимися данными можно полагать, что она находится в зоне крупных прогибаний депрессии. По данным М. А. Запрудской и А. М. Хуторова (<sup>9</sup>), с нашими дополнениями, разрез скважины имеет следующую характеристику. До глубины 550—580 м идет мощная толща конгломератов с прослоями глин и песчаников (рис. 1). Вещественный состав этих конгломератов сходен с современным аллювием р. Нарын, и поэтому возраст их принимают

как современный. Ниже их, до глубины 1370 м, следуют песчаники и глины с пластами конгломератов. Далее, до глубины 2549 м, — чередование глин и песчаников с редкими прослоями мелкогалечных конгломератов и гравелитов. Еще ниже — бурые, темно-серые и серые глины с прослоями песчаников, прослеженные до глубины 3300 м. Под ними, в интервале до 3463 м (забой скважины), вскрыты темно-бурые и шоколадные глины, тонко переслаивающиеся с алевролитами и песчаниками.

Вопрос о стратиграфическом расчленении вскрытых осадков мы оставляем в стороне. Важно лишь заметить, что независимо от схемы расчленения,

которая может быть применена, в интервале 580—3463 м скважиной вскрыт непрерывный разрез моласс и что, судя по характеру осадков, забой, возможно, находится уже в пределах массажетской (по М. Н. Грамму<sup>(6)</sup>) — майлисайской свите. Верхи разреза принадлежат сохской (испирсарской) свите. Следовательно, в возрастном отношении здесь присутствуют отложения раннего антропогена — неогена и, возможно, олигоцена.

По мнению геологов-нефтянников, интервал 580—1370 м сложен породами низов антропогена. Здесь вскрыты преимущественно серые песчаники с прослоями алевроитов, глин и мелкогалечных конгломератов; в составе последних обломки кварцитов, фельзитов и известняков. Аллювиальный генезис этих осадков не вызывает сомнений.

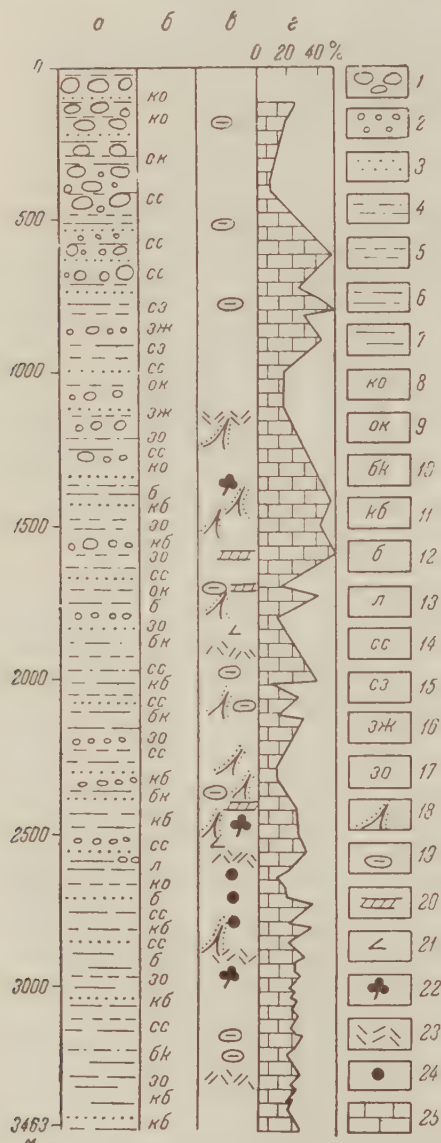


Рис. 1. Схематический разрез Центрально-Ферганской скважины. а — литологический состав пород: 1 — конгломерат, 2 — гравелит, 3 — песчаник, 4 — песчаный алевролит, 5 — алевролит, 6 — алевролитовая глина, 7 — глина; б — окраска пород: 8 — красновато-охристая, 9 — охристо-красная, 10 — буровато-красная, 11 — красновато-бурая, 12 — бурая, 13 — лиловая, 14 — синевато-серая, 15 — синевато-зеленоватая, 16 — зеленовато-желтая, 17 — зеленовато-охристая; в — слоистость и включения: 18 — косая слоистость руслового типа, 19 — глиняные окатыши, 20 — пропластки гипса, 21 — отдельные кристаллы гипса, 22 — обуглероженные растительные остатки; 23 — скопления слюды, 24 — пирит; г — 25 — общая карбонатность пород.

Литологический состав представлен только обломочными породами. При этом сверху вниз наблюдается постепенное уменьшение содержания крупнообломочных разностей и увеличение мелкообломочных. Глины сверху разреза толщи алевроитовые и песчаные, внизу преобладают алевроитовые глины и собственно глины. Алевролиты редки, отмечены глинистые и песчаные. Песчаники обычно мелкозернистые (с преоблада-



нием фракции 0,25—0,10 мм), алевроитово-глинистые; лишь вверху толщи установлены средне- и разномерные песчаники, с содержанием фракции 0,25—0,50 мм в количестве более 50 %. Грубообломочный материал присутствует в виде маломощных линз конгломератов и гравелитов или же в виде отдельных включений мелкой гальки и гравия в массе песчаных пород. Глубина распространения гравийно-галечных осадков 2560 м.

В окраске пород наблюдается частое чередование «аэроморфных» (бурых, красновато-бурых, буровато-красных, красновато-охристых) и «гидроморфных» (синевато-серых, зеленовато-охристых, изредка лиловых и зеленовато-желтых) тонов, отражающих частую смену окислительных и восстановительных обстановок среды осадконакопления. Породы, окрашенные в «аэроморфные» тона, нередко с зеленовато-желтыми и синевато-серыми пятнами заболачивания. Песчаники и алевролиты обычно серые, глины более пестрые, с преобладанием внизу «гидроморфных», вверху — «аэроморфных» тонов.

Минеральный состав песчаников и алевролитов характеризуется в легкой фракции (размерностью 0,10—0,01 мм) примерно одинаковым содержанием кварца, калиевого полевого шпата и зерен разложенных минералов. В тяжелой фракции преобладают эпидот и рудные (гематит, значительно реже магнетит), сравнительно мало зеленой роговой обманки и слюд (биотит, реже мусковит), из так называемых устойчивых — распространены циркон, гранат, рутил, очень мало турмалина, ставролита, дистена.

Скопления слюд установлены во многих местах толщи в виде пленок (иногда до 1 мм толщиной) по плоскостям напластования песчаников и алевролитов и в отдельных косых сериях. В расположении удлиненных листочков слюд часто наблюдается односторонняя направленность.

Петрографический состав гальки конгломератов представлен устойчивыми против механического выветривания фельзитами, бескварцевыми порфирами темно-розовыми и розово-серыми, полуокругленными и хорошо округленными, со сглаженной поверхностью. В отличие от антропогенной части разреза осадочно-метаморфические породы отсутствуют.

Включения обломков глины встречаются по всей толще; чаще приурочены к серым косослоистым песчаникам; наряду с угловатыми встречаются и хорошо округленные эллипсоидальные и шаровидные окатыши, с поперечником до 2—3 см, в единичных случаях — до 6 см.

Типы слоистости. Глины обычно неяснослоистые, иногда горизонтальнослоистые. Песчаники и алевролиты чаще неяснослоистые, но нередко образцы керна, в которых отмечается отчетливая косая слоистость руслового типа. Этот тип слоистости наблюдается в осадках до глубины 2800 м. В отдельных образцах песчаников присутствуют гравий и мелкая галька изверженных пород, приуроченных в виде цепочек к наиболее крупным косым сериям.

Карбонатность пород высокая, в глинах она достигает 15—20 %, иногда 40—45 % и более (мергели), в песчаниках — 35—40 %, местами 50—60 % (песчаные известняки); количество карбонатов увеличивается вверх по разрезу толщи, с увеличением количества слоев песчаников. Характер кривой содержания общей карбонатности пород не отличается от таковой для разрезов моласс предгорных участков Ферганы и других областей Средней Азии.

Гипсоносность пород очень слабая, лишь в трех образцах керна, взятых с глубин 1610; 1678 и 2370 м, имеются тонкие (1—2 мм) пропластки водянопрозрачного гипса; в некоторых образцах выявлены мелкие кристаллы гипса и прожилки волокнистой разновидности его — селенита.

Сульфиды железа установлены в виде почковидных агрегатов пирита. Скопления их отмечаются в нескольких слоях тонких синевато-

серых озерно-болотных глин, залегающих среди мелкозернистых серых косослонистых песчаников в интервале глубин от 2667 до 2882 м.

Органические остатки. Фауна в отложениях толщи не найдена, флора обнаружена в виде редких мелких обуглероженных неопределимых остатков растений.

### Выводы

1. Уже с самых низов вскрытой части разреза неогеновой толщи в ее строении принимают участие русловые и пойменные отложения. Отсутствуют типичные озерные фации.

2. Встречающиеся озерно-болотные отложения являются подчиненными, и удельный вес их весьма невелик.

3. Как показывает петрографический состав гальки и минеральный состав песчано-алевритовых пород, молассы центральной части Ферганской впадины сложены обломочным материалом, вынесенным Палео-Нарыном, Палео-Кара-Дарьей, а также палеореками, стекавшими со склонов Чаткальского и Кураминского хребтов.

4. Приведенный фактический материал не подтверждает наличия озерного бассейна в данной части Ферганской впадины. Накопленные здесь осадки моласс представлены аллювиальными образованиями.

Поступило  
20 VII 1960

### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Д. В. Наливкин, Учение о фациях, 2, М., 1956. <sup>2</sup> В. И. Попов, Литология кайнозойских моласс Средней Азии, Ташкент, 1954. <sup>3</sup> В. И. Попов, Тр. 1 Среднеазиатской конфер. геологов-нефтяников 1941 г., Ташкент, 1945, стр. 53. <sup>4</sup> Н. И. Гриднев, Зап. Узбек. геол. отд. Всесоюз. мин. общ., № 9, 33 (1956). <sup>5</sup> М. И. Грамм, Узбек. геол. журн., № 6, 13 (1959). <sup>6</sup> Б. А. Петрушевский, Урало-Сибирская эпигерцинская платформа и Тянь-Шань, М., 1955. <sup>7</sup> К. В. Курдюков, Изв. АН СССР, сер. геол., № 5, 136 (1950). <sup>8</sup> В. Г. Клейнберг, Тр. ВНИГРИ, нов. сер., в. 96, 88 (1956). <sup>9</sup> С. Н. Симанов, В. Г. Клейнберг и др., Геологическое строение и нефтеносность Ферганы, Л., 1957.

Г. В. ДЮПИНА

## СПОРЫ ИЗ ФАМЕНСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ УРАЛА

(Представлено академиком Д. В. Наливкиным 17 VIII 1960)

Терригенные отложения фаменского возраста восточного склона Урала представлены в основном зилаирской свитой и сходными с ней образованиями, фаунистически плохо охарактеризованными. Изучение палеогеографической обстановки, существовавшей в фаменский век, требовало уточнения возраста свиты в ряде конкретных разрезов. В связи с этим автор провел в течение 1956—1957 и 1959 гг. изучение спор из пород зилаирской свиты и других терригенных толщ, относимых к фаменскому ярусу восточного склона Южного и Среднего Урала. Такого рода исследования проводятся на Урале впервые — систематическим изучением спор и пыльцы из девонских и других палеозойских отложений восточного склона Урала не занимались.

В целях сравнения спорово-пыльцевых комплексов автором изучались, помимо терригенных фаций восточного склона Урала (зилаирская свита и другие подобные ей толщи фаменского возраста), некоторые разрезы на западном склоне, представленные также терригенными или карбонатными фациями.

Был просмотрен материал, собранный в следующих пунктах восточного склона Южного Урала: по р. Колпачке, в окрестностях пос. Колпацкого; по р. Урал, ниже устья р. Таналык; по р. Худолазу; в районе г. Верхнеуральска; по рр. М. Уртазым и Б. Кизил.

В районе пос. Колпацкого образцы для спорового анализа отбирались из обнажения по левому берегу р. Колпачки у ее устья. Верхнедевонские образования представлены здесь полимиктовыми конгломератами, гравелитами, песчаниками и аргиллитами. Эта толща А. А. Петренко<sup>(6)</sup> была отнесена к франскому ярусу на том основании, что в линзах известняка среди гривок песчаников или туфов, обнажающихся выше по реке, была определена фауна хорошей сохранности, характерная для франских отложений: *Rhynchonella cuboides* Sow., *Pugnax pugnax* Mart., *P. acuminata* Mart., *Spirifer simplex* Phill., *Pentamerus globus* Bronn.

Из песчаников и аргиллитов, взятых у устья р. Колпачки, удалось выделить относительно большое количество спор. В комплексе встречены формы, ограниченные в своем распространении фаменским ярусом, — такие, как *Dictyotritiles famenensis* Naum., *Lophozonotritiles torosus* Naum. var. *famenensis* Naum., *Stenozonotritiles reticulatus* Naum. Им сопутствуют виды, имеющие широкое вертикальное распространение, встречающиеся по всему разрезу палеозоя (*Trachitritiles solidus* Naum.) и даже отмеченные в мезозое (*Stenozonotritiles pumilis* (Waltz) Naum.) и в третичных отложениях (*Leiotritiles laevis* Naum.). Видов спор, характерных только для франского яруса, в комплексе не встречено. Таким образом, толща, обнажающаяся у устья р. Колпачки, имеет не франский, а более молодой, фаменский, возраст.

Из аргиллитов толщи переслаивания аргиллитов, алевролитов и песчаников, наблюдаемой по правому берегу р. Урал, в 5 км ниже устья р. Та-



налык, выделены единичные споры, встречающиеся как в девоне, так и в вышележащих отложениях: *Leiotriletes trivialis* Naum., *Trachitriletes solidus* Naum., *T. cf. inflatus* Naum., даже в мезозойских и третичных — *Leiotriletes laevis* Naum. Только одна форма ограничена в своем распространении верхним девонem — *Dictyotriletes famenensis* Naum.

По р. Худолазу, в районе дер. Казанской, зилаирская свита характеризуется развитием песчано-глинистых отложений с подчиненными прослоями глинистых и обломочных известняков. Л. С. Либрович<sup>(3)</sup> указывает на находки в обломках известняков фауны верхов среднего девона, франского и фаменского ярусов. Единичные споры из сланцев этой толщи относятся к видам, описанным не только в девонских, но и в более молодых отложениях палеозойской эры: *Leiotriletes trivialis* Naum., *L. inermis* (Waltz) Naum., *Trachitriletes solidus* Naum., *Lophotriletes minor* Naum. Лишь вид *Dictyotriletes famenensis* Naum. приурочен к осадкам фаменского яруса.

Из толщ, относимых к фаменским, развитым в районе г. Верхнеуральска, каменный материал был собран в районе южного берега оз. Б. Бугодак и по р. Ямской, у совх. Бехтеевского. По берегу озера в толще переслаивания мелкозернистых песчаников, аргиллитов и ленточно слоистых кремнистых сланцев спор не удалось обнаружить. По р. Ямской наблюдаются выходы граувакковых песчаников. Единичные споры, выделенные из этой толщи, относятся к видам *Lophotriletes normalis* Naum. и *L. rotundus* Naum., встречающимся в средне- и верхнедевонских осадках, а споры вида *Trachitriletes punctulatus* Naum. характерны и для каменноугольных отложений.

В зилаирской свите, выходы которой наблюдаются по рр. М. Уртазыму и Б. Кизилу, споры не были обнаружены.

На восточном склоне Среднего Урала каменный материал был собран в следующих пунктах выходов пород, датируемых как фаменские: на р. Сосьве, ниже кордона Стрелебного; на р. Каменке, у с. Черемховского; на р. Исети, на участке от дер. Козинки до дер. Щербаковки.

На р. Сосьве на агломератных туфах с обломками эффузивных пород и известняков, в которых, по данным А. В. Пейве<sup>(5)</sup>, найдены брахиоподы, характерные для верхнефранских отложений *Hypothyridina cuboides* Sow. и *Pugnax acuminata* Mart., залегает толща частого переслаивания песчаников и сланцев. Из сланцев этой толщи удалось выделить единичные экземпляры спор видов, встречающихся в средне- и верхнедевонских отложениях (*Lophotriletes exiguus* Naum.) или же переходящих в более высокие горизонты палеозоя (*Leiotriletes trivialis* Naum.).

Фаменский возраст пород, выходы которых наблюдаются по рр. Каменке и Исети, был установлен еще А. П. Карпинским<sup>(2)</sup>. В известковых прослоях толщи, сложенной конгломератами, песчаниками, сланцами и известняками, им указывается фауна: *Cardiola retrostriata* Buch., *Entomis serrata* Sandb., *Ortoceras carinatum* Mönst.

Позднее А. А. Пронин<sup>(7)</sup> подтвердил фаменский возраст образований, собрав здесь следующие формы: *Productella murichisoniana* Kon., *Chonetipustula calva* Ven., *Spirifer ex gr. verneuili* Murch., *S. archiaci* Vern.

Из сланцев этой толщи как по Каменке, так и по Исети выделены единичные споры, известные как в палеозойских, так и в мезозойских отложениях: *Leiotriletes rotundus* Naum., *Stenozonotriletes pumilis* (Waltz) Naum. Кроме них встречены споры, отмеченные или только в палеозое (*Leiotriletes microrugosus* (Ibr.) Naum.), или только в фаменских отложениях (*Dictyotriletes famenensis* Naum.).

На западном склоне Урала породы зилаирской свиты отбирались на спорово-пыльцевой анализ в районе пос. Злоказово — по р. Арше, вблизи впадения в нее р. Ургалы, и по берегам оз. Никольского, в окрестностях того же поселка. Принадлежность развитой здесь песчано-сланцевой толщи к зилаирской свите была установлена Г. А. Смирновым<sup>(8)</sup>. Единственный

экземпляр споры, выделенный из сланца, оказался принадлежащим к подгруппе *Archaeozonotriletes* Naum.

Из карбонатных разрезов, охарактеризованных фауной, был избран для изучения разрез стратотипа губахинской свиты, находящийся на левом берегу р. Косьвы, напротив Губахинской электростанции. Губахинская свита сложена здесь часто переслаивающимися тонкоплитчатыми серыми и темно-серыми известняками и тонкослоистыми черными известняково-глинистыми сланцами. По литологическому составу пород и характеру их переслаивания эта толща близка к доманику. В низах толщи, где известняки преобладают над сланцами, по данным Б. В. Цырлиной<sup>(9)</sup>, встречаются *Cheiloceras subpartitum* Münst., *Ortoceras* sp. Для верхней, преимущественно сланцевой части толщи ею приводятся следующие формы: *Leiorhynchus* sp., *L. aff. laevis* Gurich., *Buchiola* sp., *Posidonia* cf. *Venusta* Münst., *Bactrites* sp. и остракоды.

Споры были выделены как из известняков, так и из известняково-глинистых сланцев. Споровый комплекс имеет следующие характерные черты. Основную массу спор составляют мелкие формы с гладкой или шагренево-эскиной плохой сохранности, вследствие чего определение их до вида затруднительно. Другой особенностью комплекса является наличие в нем, а в ряде случаев резкое преобладание пыльцевых зерен (?) типа *Psophosphaera* Naum. и *Perisaccus* Naum. Наряду с мелкими спорами и пылью (?) типа *Psophosphaera* Naum. и *Perisaccus* Naum. в комплексе принимают участие споры относительно хорошей сохранности, относящиеся к подгруппам *Lophozonotriletes* Naum., *Archaeozonotriletes* Naum.

Первые две особенности комплекса позволяют сравнивать его с комплексом, выделенным Т. В. Бывшевой<sup>(1)</sup> в известняково-мергельной пачке Мелекесской и других скважин Волго-Уральской обл. под наименованием «первый комплекс». По данным Т. В. Бывшевой, этот комплекс носит фациальный характер и не имеет стратиграфического значения. Он наблюдается в доманиковоподобных осадках в стратиграфическом интервале от фаменского яруса до верхов турнейского. Однако комплекс спор губахинской свиты отличается от «первого комплекса», установленного Т. В. Бывшевой, тем, что в нем значительное участие принимают споры, стратиграфическое распространение которых, по данным С. Н. Наумовой<sup>(4)</sup>, ограничено верхним девоном (*Trachitriletes uniformis* Naum., *Lophozonotriletes curvatus* Naum.) или только фаменским ярусом (*Leiotriletes pusillus* Naum., *Acanthotriletes denticulatus* Naum., *Lophotriletes salebrosus* Naum. var. *faenensis* Naum., *Archaeozonotriletes formosus* Naum., *A. compactus* Naum. var. *faenensis* Naum., *Lophozonotriletes crassus* Naum., *L. torosus* Naum. var. *faenensis* Naum.).

Наличие этих спор в спорово-пыльцевом спектре, выделенном из стратотипа губахинской свиты, подтверждает ее фаменский возраст.

Проведенные исследования спор из терригенных толщ верхнедевонского, в основном фаменского возраста на восточном склоне Южного и Среднего Урала, показывают, что они перспективны для целей спорово-пыльцевого анализа, так как почти во всех пунктах сбора были обнаружены споры (хотя и в небольших количествах).

Большинство спор характерно для девона и, таким образом, не противоречит установившемуся мнению о фаменском возрасте зилаирской свиты на исследованной территории. Но полученные данные пока недостаточны для того, чтобы провести детальное расчленение зилаирской свиты.

Необходимость продолжать работы по изучению споровых комплексов из зилаирской свиты диктуется также вхождением ее в состав так называемой зеленокаменной полосы, с которой связаны все месторождения меди на Урале. Уточнение возраста свиты в конкретных разрезах имеет большое значение для решения стратиграфии и условий формирования этой сложной структурной единицы.

В связи с этим представляется интересным выделить споровые комплексы из стратотипа свиты в разрезах по рр. Б. и М. Ику, где возраст ее, на основании находок растительных остатков и микрофауны, не вызывает сомнений.

Нахождение спор в породах губахинской свиты подтверждает то обстоятельство, что для определения возраста карбонатных пород можно применять метод спорово-пыльцевого анализа. Автору представляется интересным проследить комплекс, подобный губахинскому, в других районах развития аналогичных отложений на Среднем и Южном Урале.

Горно-геологический институт  
Уральского филиала Академии наук СССР

Поступило  
5 VIII 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Т. В. Бывшева, ДАН, 116, № 6, 1009 (1957). <sup>2</sup> А. П. Карпинский, Геологические исследования на восточном склоне Урала, Собр. соч., 4, М.—Л., 1949.  
<sup>3</sup> Л. С. Либрович, Тр. Центральн. научно-иссл. геол.-разв. инст., в. 81 (1936).  
<sup>4</sup> С. Н. Наумова, Тр. Инст. геол. наук, в. 143, геол. сер., № 60 (1953). <sup>5</sup> А. В. Пейве, Тектоника Североуральского бокситового пояса, М., 1947. <sup>6</sup> А. А. Петренко, Тр. Гл. геол.-разв. упр. НКТП СССР, в. 250, Л.—М., 1932. <sup>7</sup> А. А. Прохин, Тр. Горно-геол. инст. Уральск. фил. АН СССР, в. 17, сборн. по вопросам стратиграфии, № 1, Свердловск, 1950. <sup>8</sup> Г. А. Смирнов, ДАН, 30, № 3, 463 (1947). <sup>9</sup> Б. В. Цырлина, Тр. Всесоюзн. нефтяного научно-иссл. геол.-разв. инст., в. 127 (1958).



И. Ю. ЛАПКИН

## К СТРАТИГРАФИИ НИЖНЕЙ ПЕРМИ ЮГА РУССКОЙ ПЛАТФОРМЫ

(Представлено академиком Н. С. Шатским 2 VI 1960)

До 1950 г. отложения перми древнее кунгура на юге Русской платформы были известны лишь на северо-западных окраинах Донбасса, где они были установлены еще в начале прошлого столетия. Недавно они вскрыты значительно западнее, на Шебелинском и сопредельных поднятиях, а также в ряде пунктов Днепровско-Донецкой впадины или, точнее, Приднепровского грабена<sup>(12)</sup>. Севернее Донецко-Предкавказской складчатой области отложения нижней перми в настоящее время прослежены в Преддонецком краево-м прогибе вплоть до Астрахани. К этим отложениям в названных регионах приурочены газовые залежи и месторождения, в том числе одно из крупнейших в СССР — Шебелинское. Стратификация нижней перми усложняется тем обстоятельством, что она представлена повторяющимися во времени близкими фациальными комплексами. Это послужило в известной мере причиной возникновения различных местных стратиграфических схем. Однако имеющиеся материалы<sup>(1-4, 6-11, 13-15, 18)</sup> позволяют представить единую стратиграфическую схему нижнепермских, в основном, сакмарских отложений юга Русской платформы (табл. 1).

В Преддонецком прогибе (Белокалитвенский и Котельниковский районы) развиты отложения сакмарского яруса Приуралья в его полном объеме. В нижней части яруса (швагериновский и низы тастубского горизонтов) преобладают открытоморские фации, а в верхней его части (верхи тастубского и стерлитамакский горизонты) — лагунные фации. На востоке Преддонецкого прогиба нижнепермские отложения характеризуются разрезом Астраханской опорной скважины; нижняя часть его представлена морскими осадками верхов сакмарского и низов артинского ярусов; верхняя, более значительная — лагунными осадками того же артинского яруса. Мнение о развитии здесь кунгурских отложений<sup>(10, 11)</sup> не подтверждается фактическими данными. В западной части Преддонецкого прогиба, в зоне поперечных поднятий (между Миллерово и Лисичанском) нижняя пермь почти нацело размыта.

В области северо-западного погружения Донбасса (Бахмутская и Кальмиус-Торецкая котловины, Шебелинское и сопредельные поднятия) отложения перми развиты в существенно иных фациях, чем в Преддонецком прогибе. Здесь они представлены тремя свитами: медистых песчаников (картамышской — по М. Д. Залескому), известняково-доломитовой и соленосной (покровской и брянцевской — по А. А. Малявину). Палеонтологические данные позволяют сопоставить эти свиты с открытоморскими отложениями Преддонецкого прогиба и, тем самым, Приуралья. Картамышская свита соответствует нижней зоне швагеринового горизонта; покровская — средней и части верхней зон того же горизонта; брянцевская — верхней зоне швагеринового и низам тастубского горизонта.

Приведенная схема стратификации пермских отложений Бахмутской котловины, в основу которой положена общепринятая схема Н. Н. Яков-

лева, принципиально отличается от схемы Л. П. Нестеренко<sup>(17)</sup>. Полевые наблюдения и данные бурения показывают, что выделяемые Л. П. Нестеренко маркирующие горизонты регионального стратиграфического значения не имеют. Ошибочно и утверждение названного автора, что песчано-конгломератовые породы дроновской свиты являются внутриформационным образованием соленосной и относятся вместе с последней к швагериновому горизонту сакмарского яруса. Как известно, дроновская свита отделена от соленосной перерывом и угловым несогласием и ее возраст не может быть установлен по переотложенным органическим остаткам, на которые ссылается Л. П. Нестеренко.

В Приднепровском грабене нижнепермские отложения вскрыты глубоким бурением на всем его протяжении, вплоть до Любеча (Черниговский выступ кристаллического фундамента). В юго-восточной части грабена в районе Краснограда (Октябрьская площадь) в разрезе нижней перми, так же как в Шебелинке — Алексеевке, имеются пласты каменной соли, гипса и ангидрита. Наличие этих отложений подтверждает сделанное ранее предположение<sup>(11)</sup>, что здесь присутствуют галогенные образования не только девона, но и перми. Следует указать, что Д. В. Наливкин<sup>(16)</sup> отмечает развитие соленосных толщ перми и девона кроме рассматриваемой территории и в других регионах Русской платформы.

Западнее Краснограда — района Полтавы, нижнепермскую толщу можно расчленить на две части: верхнюю — карбонатно-ангидритовую с преобладанием известняков, доломитов и ангидритов, а нижнюю — преимущественно терригенную. Верхняя, согласно Ф. Е. Лапчик<sup>(15)</sup>, именуется черниговской свитой по разрезу Черниговской опорной скважины. Нижнюю, терригенную часть толщи, хорошо прослеживающуюся во многих пунктах Приднепровского грабена, следует называть талалаевской по месту вскрытия максимальной ее мощности. Черниговская свита в полном развитии (Качановка) сопоставляется, в известной мере условно, с покровской и брянцевской свитами донецкой перми; талалаевская свита, в таком случае, может соответствовать картамышской. В центральных частях Приднепровского грабена талалаевская свита, по-видимому, без всяких следов перерыва залегает на отложениях верхнего карбона.

Ф. Е. Лапчик<sup>(15)</sup> устанавливает в Днепровско-Донецкой впадине не только сакмарский, но, без всякого палеонтологического обоснования, а лишь по минералого-литологическим комплексам, артинский и казанский ярусы. Такое выделение артинского и казанского ярусов, полностью отсутствующих даже в области северо-западного погружения Донбасса, неприемлемо. Нельзя также согласиться с автором в том, что песчано-конгломератовая (дроновская) свита относится к татарскому ярусу, по аналогии с разрезом Кореновской свиты Полесья<sup>(15)</sup>. Недавно здесь в этой свите Е. М. Люткевичем определены нижнетриасовые филлоподы, а также отмечены типичные для ветлужской серии нижнего триаса Польско-Литовской синеклизы оолитовые глинистые известняки.

Сопоставление разрезов нижней перми юга Русской платформы (табл. 1) показывает, что в раннешвагериновое время в Приднепровском грабене и в области северо-западного погружения Донбасса происходило накопление терригенных осадков, сменившихся впоследствии карбонатно-сульфатными и даже галогенными. В Преддонецком прогибе в это же время отлагались карбонатные осадки открытого моря. Изоляция здесь наступает позднее: сначала на западе (район станицы Белой Калитвы — Котельниково) в тастубское и стерлитамакское время, а затем на востоке (район Астрахани) — уже в конце артинского века.

Таким образом, регрессия рассматриваемого раннепермского бассейна происходила с запада на восток, через Преддонецкий прогиб, который соединял пермские бассейны Восточной Украины и Приуралья. Только недавно в западной части Кокпектинской антиклинали (западнее Мугоджар) под юрскими отложениями вскрыта нижнепермская толща мощностью

свыше 1000 м в фациях передового прогиба, которая первоначально была отнесена к карбону платформенного типа (<sup>3</sup>). В настоящее время детальные исследования позволили Р. Г. Гарецкому выделить здесь швагериновый (все три зоны) и тастубский горизонты сакмарского яруса (табл. 1). Эти отложения принадлежат, по-видимому, краевому прогибу -- Предмугоджарскому. Тем самым обнаружено то звено, которое связывало Преддонецкий и Предуральский прогибы в единую цепь краевых прогибов, отделявших в раннепермское время с юга и востока Русскую платформу от области развития герцинской складчатости. Формированием этой складчатой области и можно объяснить различный характер северных и южных (Крым, Северный Кавказ) бассейнов в раннепермское время.

На возможную связь, существовавшую в это же время, морских бассейнов Преддонецкого прогиба и Средней Азии, по-видимому, через область современного Каспия, указывают некоторые общие формы, например *Pseudofusulina chihshiaensis* Lee, найденная в районе Белой Калитвы (<sup>13</sup>).

Перед началом кунгура весь юг Русской платформы, за исключением Прикаспийской впадины, был уже приподнят над уровнем моря. Более молодые образования залегают с резким перерывом и угловым несогласием на размытой поверхности докунгурских пород.

Украинский филиал  
Всесоюзного научно-исследовательского  
института природного газа

Поступило  
31 V 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. А. Банковский, Н. А. Редичкин, ДАН, 104, № 3 (1955).
- <sup>2</sup> В. А. Банковский, Н. А. Редичкин, Геол. журн. АН УРСР, 19, в. 3 (1959).
- <sup>3</sup> А. А. Билык, М. И. Бланк и др., ДАН, 103, № 4 (1955). <sup>4</sup> А. Т. Богаец, Тр. ВНИГНИ, в. 12 (1958). <sup>5</sup> Р. Г. Гарецкий, Бюлл. МОИП, отд. геол., № 6 (1957). <sup>6</sup> В. М. Демин, Уч. зап. Ростов-на-Дону гос. унив., 53, в. 9 (1958). <sup>7</sup> Г. Д. Киреева, Тр. ВНИГНИ, в. 9 (1958). <sup>8</sup> Г. Д. Киреева, Л. П. Нестеренко, Бюлл. МОИП, отд. геол., 30 (4) (1955). <sup>9</sup> Г. Д. Киреева, В. П. Ступаков, Геол. нефти и газа, № 12 (1959). <sup>10</sup> А. В. Копелиович, И. Ю. Лапкин, Л. С. Темин, ДАН, 105, № 3 (1955). <sup>11</sup> А. В. Копелиович, Я. С. Эвентов, ДАН, 108, № 2 (1956). <sup>12</sup> И. Ю. Лапкин, Тез. докл. межвузовск. геол. совещ., Изд. Харьковск. гос. унив., 1959. <sup>13</sup> И. Ю. Лапкин, Г. Д. Киреева, ДАН, 82, № 6 (1952). <sup>14</sup> И. Ю. Лапкин, Б. П. Стерлин, Д. Я. Токарский, Газовая промышленность, № 3 (1956). <sup>15</sup> Ф. Е. Лапчик, Пермские и триасовые отложения Днепровско-Донецкой впадины и северо-западных окраин Донбасса, Изд. АН УССР, 1958. <sup>16</sup> Д. В. Наливкин, ДАН, 124, № 4 (1959). <sup>17</sup> Л. П. Нестеренко, Изв. АН СССР, сер. геол., № 7 (1956). <sup>18</sup> В. П. Ступаков, Г. Д. Киреева, С. А. Семина, Геологическое строение и перспективы нефтегазоносности северо-восточных окраин Донбасса и сопредельной территории Сталинградского Поволжья, 1958.



Е. Г. МАЕВ

## О ПРОЯВЛЕНИИ КОНСЕДИМЕНТАЦИОННОЙ СКЛАДЧАТОСТИ НА ДНЕ ЮЖНОГО КАСПИЯ

(Представлено академиком Д. И. Щербаковым 21 VII 1960)

Установлено, что если осадконакопление протекает на фоне развивающихся тектонических движений, одновременно с ними, то фациальный облик и мощности осадков неизбежно обнаруживают определенную зависимость от характера, направленности и скорости этих движений. Такая зависимость наблюдается как для крупных геотектонических элементов земной коры (платформы и геосинклинальные области, антиклинории и синклинории), так и для отдельных локальных складок. Процесс формирования последних, происходящий одновременно с осадконакоплением и оказывающий на него определенное влияние, принято называть «конседиментационной складчатостью» <sup>(6)</sup>.

Влияние тектонических движений на осадкообразование обусловлено тем, что эти движения создают на дне бассейна определенные формы рельефа, которые и воздействуют на распределение осадков по составу и мощностям. Степень влияния тектоники на характер отлагающихся в данном месте осадков определяется выраженностью тектонических структур в рельефе дна моря, которую можно охарактеризовать отношением высоты подводного поднятия к ширине его основания ( $h : l$ ). Имеет значение также интенсивность осадконакопления, которое при значительных темпах способно снижать влияние неровностей рельефа, созданных тектоническими движениями. Судить об относительной интенсивности накопления осадков можно, сравнивая средние для рассматриваемых участков дна мощности ( $H_{\text{ср}}$ ) определенного горизонта отложений. Сказывается и абсолютная глубина бассейна, поскольку в более мелководных участках наблюдается большая подвижность вод по сравнению с глубокими частями, которая вызывает большую изменчивость осадков в зависимости от рельефа дна на мелководье.

В последние годы работами Института геологии и разработки горючих ископаемых АН СССР (группы В. Ф. Соловьева) обнаружена на дне Южного Каспия серия антиклинальных поднятий, протягивающихся из районов прилегающей суши в пределы моря. Эти складки, почти сивелированные в области шельфа процессами эрозии, абразии и аккумуляции, оказываются прекрасно выраженными в рельефе дна на склоне и в пределах ложа моря, образуя крупные подводные хребты <sup>(3)</sup>. Резкая выраженность этих структур в современном рельефе дна вместе с некоторыми другими данными заставляет считать, что рост складок продолжается здесь и в настоящее время. В частности, об этом говорит тот факт, что бровка шельфа, сформированного в Каспии уже в четвертичное время, заметно деформирована там, где ее пересекают эти тектонические линии <sup>(4)</sup>. Таким образом, осадкообразование в Южном Каспии происходит на фоне растущих ныне структур.

Чтобы установить, отражаются ли эти процессы на характере отлагающихся осадков, в ряде мест Южного Каспия были произведены сборы колонок грунта на всех элементах подводных структур — в синклинальных по-

нижениях, на крыльях и на сводах поднятий. Все колонки вскрыли несколько слоев осадков различного состава<sup>(2)</sup>. После того как удалось сопоставить между собой разрезы, вскрытые этими колонками, выяснилось, что характер отложений испытывает закономерные изменения от подножий к сводам поднятий. Ниже будет идти речь об изменчивости осадков новокаспийского времени.

Наиболее резкие изменения были обнаружены в пределах одного из самых крупных хребтов, расположенного в западной части Южного Каспия, с вершиной, возвышающейся более чем на 500 м над окружающими впадинами ( $h : l$  составляет 0,030). Углы наклона бортов этого хребта составляют 3—8° и более, местами (западный склон) отмечены углы до 16'. Здесь было обнаружено практически полное выклинивание новокаспийских осадков от подножия к вершине, где под небольшим слоем песков и сильно уплотненных илистых песков залегают глинистые породы, об относительной древности которых свидетельствуют имеющиеся в них прослои вулканического пепла (в прилегающих к Каспию районах вулканические пеплы встречаются в отложениях не моложе бакинского возраста). В других местах на вершине этого хребта лежит пласт грязевулканической брекчии.

Иная картина обнаружена на двух других поднятиях, где был произведен более детальный отбор колонок. Первое из них (см. рис. 1), расположенное в юго-западной части моря, возвышается более чем на 400 м над впадинами с глубинами свыше 850 м. Отношение  $h : l$  составляет 0,023; средняя мощность новокаспийских отложений ( $H_{cp}$ ) 2,3 м. Углы наклона склонов колеблются в пределах 3—7°, достигая на небольших участках 11—12°. Второе поднятие, лежащее в центральной части Южного Каспия, несколько слабее выражено в рельефе дна ( $h : l$  составляет 0,016) и в то же время характеризуется более низкими темпами осадконакопления ( $H_{cp} = 1,3$  м). Углы на склонах достигают 4—5°.

На обоих поднятиях обращает на себя внимание заметное сокращение мощностей новокаспийских отложений от подножья к вершинам. Отношение мощностей на своде к мощности во впадине для первого поднятия составляет 0,52 (изменение от 3,30 до 1,72 м), для второго 0,56 (от 1,53 до 0,85 м), т. е. наблюдается сокращение ее почти вдвое. Резкой смены фациального облика осадка здесь нет, но некоторые его параметры испытывают закономерные изменения. Уже давно морскими геологами было отмечено, что поднятия в рельефе дна моря характеризуются некоторым увеличением крупности осадков, что, видимо, говорит о различной степени подвижности вод (гидродинамической активности) в глубоких впадинах и на приподнятых участках дна<sup>(4)</sup>. Происходит смыв мелких глинистых частиц во впадины и относительное обогащение осадков на поднятиях более крупнозернистым материалом. На рассматриваемых складках содержание в осадке фракции 0,1—0,01 мм (более крупных частиц здесь почти нет) возрастает от подножья к своду в 1,3—1,4 раза, хотя и остается довольно низким (до 15%).

Весьма любопытно поведение двух составных частей осадка — карбонатной (в основном хемогенной) и нерастворимой, силикатной. На приведенных графиках (рис. 1) видно, что абсолютные массы карбонатного материала, так же как и силикатного, закономерно уменьшаются в соответствии с сокращением мощностей рассматриваемой толщи от впадин к вершинам поднятий. В первом случае количество карбонатов от 98 г/см<sup>2</sup> у основания складки снижается к своду до 55 г/см<sup>2</sup>, составляя здесь всего 0,56 своей первоначальной величины. Масса силикатной (нерастворимой) части более резко сокращается к вершине поднятия — до 0,47 от своего количества у подножья складки, меняясь от 267 до 126 г/см<sup>2</sup>. На втором поднятии степень изменения этих параметров осадка характеризуется цифрами 0,81 для карбонатов и 0,51 для силикатной части. Таким образом, от подножий поднятий к вершинам количество силикатного материала сокращается

более быстрыми темпами, чем количество карбонатов. Силикатные компоненты осадка, представленные главным образом глинистыми частицами, оказываются более чувствительными к неровностям рельефа дна, чем карбонаты. Видимо, это связано с несколько более высоким удельным весом карбонатов. Указанные различия в поведении этих компонентов приводят к повышению карбонатности осадков на вершинах подводных поднятий (в наших случаях — в 1,1–1,2 раза).

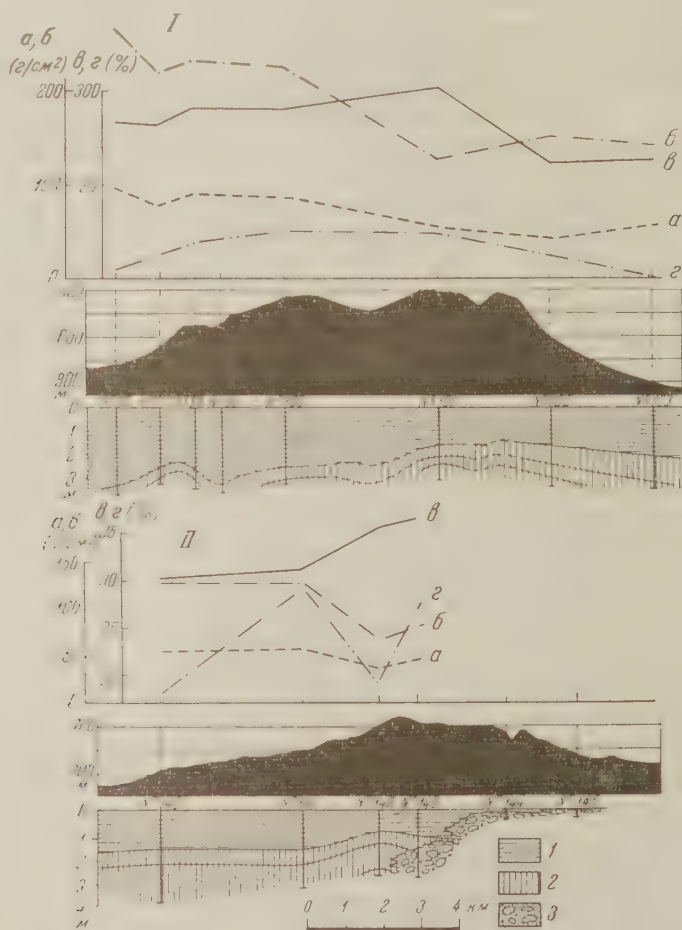


Рис. 1. Распределение осадков на подводных поднятиях в Южном Каспии. I — поднятие в юго-западной части моря, II — поднятие в центральной части Южного Каспия. а — распределение абсолютных масс  $\text{CaCO}_3$  в новокаспийских осадках, б — распределение абсолютных масс силикатного материала, в — средняя карбонатность осадков, г — содержание алевритовой фракции ( $>0,01$  мм); 1 — новокаспийские отложения, 2 — хвалынские отложения, 3 — грязевулканическая брекчия

Еще одной особенностью осадков, отлагающихся на положительных структурах, является замещение обычных глубоководных отложений выбросами грязевых вулканов, которые или составляют прослои различной толщины в осадках, или целиком вытесняют их, образуя на поднятии мощную шапку грязевулканической брекчии. Эта последняя сложена, как правило, серой алеврито-глинистой сильно газированной массой с включенными в нее обломками пород, преимущественно глин, размерами от 1–2 мм до нескольких сантиметров. Достаточно большое количество колонок,



взятых в Южном Каспии (120), позволяет утверждать, что проявления грязевого вулканизма приурочены только к антиклинальным структурным линиям и связаны, по-видимому, с дизъюнктивными нарушениями, осложняющими эти тектонические линии. Наличие в осадках продуктов грязе-вулканической деятельности — это тектонически обусловленная особенность осадков, характерная только для подводных поднятий и не свойственная синклинальным понижениям и тем участкам дна, где складчатость не развивалась. Другими словами, это одна из особенностей проявления конседиментационной складчатости на дне Южного Каспия, и рассматривать ее следует наряду с мощностями и другими параметрами осадка, испытывающими закономерные изменения от синклинальной впадины к своду поднятия.

Все изложенное выше говорит о том, что тектонические движения, проявляющиеся на дне Южно-Каспийской впадины, оказывают заметное влияние на современное осадкообразование. Мощности осадков резко сокращаются к сводам складок; наблюдаются изменения в составе отложений. Пока об этих процессах можно говорить только в самых общих чертах, но более детальные работы должны, безусловно, дать много интересного.

Структурно-фациальный анализ, ставящий своей целью выяснение особенностей развития тектонических структур, может почерпнуть много полезных сведений из исследования современных морских осадков, отлагающихся в условиях, подобных тем, что наблюдаются в Южном Каспии. Изучение вопросов конседиментационной складчатости ведется в основном по древним, ископаемым складкам и отложениям, в которых можно наблюдать только какой-то конечный результат взаимодействия тектонических движений и осадконакопления, а сам процесс этого взаимодействия остается практически невыяснимым. В частности, весьма трудно судить о глубине моря, о степени геоморфологической выраженности древней конседиментационной складки, о гидродинамических, гидрохимических и других особенностях того бассейна, в котором происходило развитие конседиментационных структур. Роль многих из этих факторов может быть выяснена при изучении современных осадков тех морей, где активное тектоническое развитие продолжается в настоящее время; полученные результаты можно будет применить с учетом конкретной обстановки к анализу развития древних структур.

Институт геологии и разработки горючих ископаемых  
Академии наук СССР

Поступило  
19 VII 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> М. В. Кленова, Докл. на юбил. сессии Аркт. научно-иссл. инст. Гл. упр. Сев. морск. пути, 1945. <sup>2</sup> Е. Г. Маев, ДАН, 130, № 1 (1960). <sup>3</sup> В. Ф. Соловьев, Л. С. Кулакова, Г. В. Агапова, Природа, № 8 (1958). <sup>4</sup> В. Ф. Соловьев, Л. С. Кулакова, Г. В. Агапова, Изв. АН СССР, сер. геол., № 4 (1960). <sup>5</sup> Н. М. Страхов и др., Образование осадков в современных водоемах, Изд. АН СССР, 1954. <sup>6</sup> С. С. Шульц, Зап. Всесоюз. геогр. общ., 3, 1948.

А. А. НИКОНОВ

**О ВОДНО-ЛЕДНИКОВЫХ ОБРАЗОВАНИЯХ И ХОДЕ  
СОКРАЩЕНИЯ МАТЕРИКОВОГО ОЛЕДЕНЕНИЯ  
НА СЕВЕРО-ВОСТОКЕ ФЕННОСКАНДИИ**

*(Представлено академиком Д. И. Щербаковым 18 X 1960)*

Водно-ледниковые образования области последнего Скандинавского покровного оледенения могут быть подразделены на три крупные группы: локальные, радиальные (магистральные) и маргинальные.

Вопреки существующему мнению (<sup>5, 2</sup>), на северо-западе Кольского полуострова водно-ледниковые образования широко развиты и представлены несколькими группами и разновидностями, так же как в Финской и Норвежской Лапландии (<sup>7, 9, 10</sup>). Различия между образованиями каждой группы в большей мере зависят от условий рельефа и гипсометрии.

На северо-востоке Фенноскандии развита всхолмленная моренная равнина, нарушаемая отдельными группами гор. Она сочленяется на юге с горным поясом высотой 600—900 м. По депрессиям на эту территорию проникали воды морских позднеледниковых трансгрессий.

Локальные моренно-водно-ледниковые и водно-ледниковые образования представлены приледниковыми террасами, ложбинами стока талых вод, грядами на склонах и в тальвегах, полями холмистого рельефа. Все они имеют сравнительно небольшие размеры и ограниченное распространение.

В горах Сариселян-тунтури, массивах Лавна- и Парфа-тундры и других на высотах около 450—500 м установлены концентрически опоясывающие склоны приледниковые террасы, аналогичные отмечавшимся ранее в горах Туадаш, Чуна- и Монча-тундры (<sup>6, 1</sup>).

В отдельных группах гор, возвышающихся над холмистой моренной равниной к северу от горного пояса, на высотах до 300 м установлены пояса субпараллельных, огибающих склоны гряд, в строении которых участвует и моренный, и флювиогляциальный материал. Горизонтальное или слабо-наклонное субпараллельное опоясывающее протяжение приледниковых террас и моренно-водно-ледниковых гряд на склонах гор и их аккумулятивный, ненарушенный характер свидетельствуют о возникновении у верхней кромки неподвижного льда.

Ложбины стока, вдольтальвеговые и пересекающие склоны гряды встречаются на всей территории, но, как правило, не выше 300 м абс. высоты. Пропорционально снижению гипсометрического положения количество и размеры ложбин стока в целом уменьшаются, а гряд — увеличиваются. В грядах соответственно уменьшается участие морены, увеличивается доля флювиогляциальных осадков, так что в общем преобладают гряды целиком флювиогляциального сложения.

Секущее протяжение части гряд по склонам, местами с пересечением плоских, более ранних ложбин, свободное изгибание вдольтальвеговых гряд, их сложение преимущественно отмытым материалом с облегающей слоистостью — эти факты заставляют говорить о свободном отложении осадков в открытых, т. е. наледных, каналах с последующим опусканием на

подледную поверхность. Гряды, сложенные мореной, и флювиогляциальные в ядре, но с моренной покрывкой, в большинстве случаев должны быть отнесены к подледным образованиям.

Холмистый моренно-водно-ледниковый и чисто водно-ледниковый рельефы сосредоточены почти исключительно в пониженных частях котловин. Нередко к нему подходят эрозионные ложбины стока и озовые гряды. У северного подножия гор Сариселян-тунтури поля водно-ледниковых холмов имеют ярусное строение с понижением в сторону от гор, что должно быть истолковано как результат понижения уровня приемного бассейна вслед за понижением поверхности ограничивавшего его с севера льда. В этих и большинстве других случаев свойства холмистых образований объясняются только признанием наледникового генезиса. В более редких случаях нахождения водно-ледниковых осадков в холмистом рельефе под мореной, при отсутствии или нечеткости слоистости в них, можно допустить накопление материала в подледных коллекторах.

Все отмеченные моренно-водно-ледниковые и водно-ледниковые образования имеют характер свободно наложенных аккумулятивных накоплений с признаками проектирования со льда на земную поверхность (облекающая слоистость), без каких-либо следов горизонтальных смещений, нарушений, срывов. Это дает основание определенно связывать их с неподвижным мертвым льдом.

Указанные факты свидетельствуют об омертвлении материкового льда по крайней мере ко времени освобождения ото льда наивысших вершин территории, т. е. при помощи минимум 500—700 м, как уже отмечалось в литературе (<sup>8</sup>, <sup>1</sup>, <sup>10</sup>). Указанные локальные образования отражают тенденцию сокращения ледникового покрова по вертикали, при которой его поверхность понижалась в целом параллельно самой себе, а интенсивность таяния прогрессивно увеличивалась по мере утопления и расчленения ледникового покрова.

Радиальные водно-ледниковые магистрали развиты в северо-восточной Фенноскандии значительно больше. Они протягиваются на десятки (реже сотни) километров в целом к северо-востоку, являясь характерными линейными морфологическими и ландшафтными образованиями и для супра- и для субаквальных территорий. Магистрали на большем своем протяжении приурочены к осевым частям линейных депрессий, тальвегам доледниковых долин и дну котловин. Вместе с тем они далеко не всегда совпадают по направлению и уклону со столами современной гидросети, нередко пересекают современные водоразделы, в частности переходя из бассейна р. Туломы в бассейны рек северо-западного побережья Кольского полуострова.

Радиальные водно-ледниковые магистрали четко разделяются на участки, возникшие при непосредственном участии позднеледниковых бассейнов (субаквальные) и без их воздействия (супрааквальные).

Составными частями супрааквальных участков являются ложбины и долины стока, озовые гряды и камовые поля. Эти элементы генетически тесно связаны друг с другом и, закономерно сочетаясь, образуют законченные и цельные звенья магистралей стока, каждое из которых знаменует флювиальный цикл.

На дистальных (северо-восточных) склонах возвышенностей звенья состоят из долины (ложбины) стока, озовой гряды (гряд) и камового поля, последовательно располагающихся от высоких к низким отметкам. На проксимальных (юго-западных) склонах эрозионные отрезки отсутствуют, и водно-ледниковые образования на современной поверхности, следовательно, не отражают полностью флювиального цикла.

Распространение валунов и гальки в рассматриваемых образованиях непосредственно к северо-востоку от выходов аналогичных коренных пород и существенно глыбовой морены того же состава, более или менее резкое уменьшение содержания крупнообломочного материала одновременно с улучшением его окатанности в том же направлении, общий наклон



слоистости в отложениях к северо-востоку (все это и на дистальных и на проксимальных склонах возвышенностей), отсутствие обращенных к юго-западу ложбин и долины стока — все эти факты, несомненно, свидетельствуют о направлении течения талых вод к северо-востоку.

Свободное изгибание и облекающая слоистость аккумулятивных образований, несоответствие между течением потоков к северо-востоку и современным наклоном созданных ими образований к юго-западу на проксимальных склонах возвышенностей и полное отсутствие моренной покрывки говорят против предположения о подледном происхождении магистральных образований, но хорошо объясняются при принятии гипотезы наледного их возникновения.

Общее северо-восточное направление стока и его отклонения на периферии хорошо согласуются не с общей гипсометрией территории, а с направлением движения и, следовательно, уклоном поверхности материкового льда.

В определенной степени законченный, ограниченный характер звеньев внутри магистральных образований, указания на большую силу потоков преимущественно за счет уклона русел, связь общего плана стока с наклоном ледяной поверхности и признаки наледникового возникновения радиальных водно-ледниковых магистралей приводят к убеждению в активной деятельности потоков талых вод в неширокой полосе сравнительно крутого края ледяного массива. Вытянутость звеньев стока в магистральные радиальные образования, тесная связь друг с другом и наличие переходных элементов, признаки возникновения каждого юго-западного звена позже прилегающего северо-восточного — не оставляют сомнения в последовательном формировании каждой водно-ледниковой магистрали при отодвигании края льда к юго-западу.

В субаквальных участках радиальных магистралей водно-ледниковые образования представлены почти исключительно аккумулятивными «озовыми центрами». Они являют собой короткие и крутые единичные гряды, реже плато, вытянутые цепочкой вдоль осевых частей затоплявшихся позднеледниковым морем депрессий. Сложены такие гряды исключительно флювиогляциальным материалом, обычно с заметным измельчением от проксимального к дистальному концам и даже с фациальным переходом местами в осадки приледникового бассейна. Гряды несут следы воздействия моря также в виде прилепленных к склонам террас и глинистых морских осадков на склонах.

Малая протяженность, прямолинейность «озовых центров», сложение их галечным и нередко валунным материалом (независимо от присутствия вблизи выходов коренных пород) и отсутствие промежуточных озерно-ледниковых образований — эти признаки указывают на крутой уклон ложа потоков, протекавших во льду, без вреза в подледное основание. Совокупность признаков свидетельствует о том, что «озовые центры» являются результативным отражением самостоятельных кратковременных звеньев стока, возникавших на льду по мере отодвигания его края на границе с морскими заливами, проникавшими по подледниковым депрессиям в глубь территории.

Особый случай представляет участок водно-ледниковой магистрали ниже морской границы в верховьях р. Лотты (3, 4).

Таким образом, строение радиальных водно-ледниковых магистралей в супра- и субаквальных участках одинаково свидетельствует о существовании морфологически выраженного края ледникового покрова и его последовательном отодвигании параллельно самому себе, т. е. о проявлении тенденции убывания ледникового покрова в горизонтальном направлении.

Вместе с тем никаких маргинальных образований или других признаков, которые можно было бы принять за доказательства активного состояния льда во время его убывания (5, 2) в материковой части северо-востока Фенноскандии, не обнаружено.

Приведенные факты позволяют в отличие от имеющихся представлений (5, 1, 2, 9) следующим образом вкратце представить сокращение последнего материкового оледенения в материковых частях северо-востока Фенноскандии.

В позднеледниковое время, когда мощность льда составляла не менее 500—800 м, в ледниковом покрове прекратилось движение вещества от ледораздела. Пока край покрова был далеко на севере и северо-востоке, сокращение его шло путем понижения поверхности, которая отражала в общих чертах подледниковый макрорельеф. Постепенно ото льда освобождались вершинные части гор, затем все большие площади возвышенных частей рельефа. Одновременно край покрова, сохранявший в целом свою форму от времени активного движения покрова, отодвигался к юго-западу и западу путем усиленного таяния и расчленения. С приближением к каждому данному месту края покрова, становившегося все более тонким, убывание льда здесь сильно интенсифицировалось, количество талых вод и их концентрация в линейных понижениях резко возрастали. После отодвигания края льда на экстрагляциальной территории в придонных частях многих долин и котловин сохранились разобщенные массивы и глыбы тающего льда, с которыми связано формирование имеющего значительное развитие холмистого моренного и моренно-водно-ледникового рельефа.

Таким образом, одновременное проявление двух различной интенсивности тенденций таяния в продолжение позднеледникового времени приводило к сокращению объема покрова без существенного изменения его формы, пока край не отодвинулся до срединного горного пояса. Оно же вызвало последовательное возникновение от больших абсолютных высот к меньшим и с северо-востока к юго-западу ледниково-водно-ледниковых локальных, а затем чисто водно-ледниковых радиальных (магистральных) образований. Эти образования связаны на северо-востоке Скандинавии исключительно с мертвым льдом. Локальные образования, в сложении которых участвует морена, частично возникали подо льдом и внутри него, но большая часть собственно водно-ледниковых образований — радиальные водно-ледниковые образования — возникла путем заполнения водно-ледниковым материалом дистальных частей наледных каналов и последующего опускания его на земную поверхность.

Следовательно, ни одна из существующих гипотез возникновения водно-ледниковых образований (в частности, озов и камов) не может быть принята целиком. Справедливы лишь отдельные их положения в применении к отдельным группам водно-ледниковых образований. Лишь дифференцированный, географический подход к проблеме в сочетании с общими палеогеографическими реконструкциями позволяет установить генезис каждой группы и разновидности водно-ледниковых образований.

Кольский филиал им. С. М. Кирова  
Академии наук СССР

Поступило  
17 X 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> К. В. Зворыкин, М. И. Лопатников, Вестн. Московск. унив., № 5, в. 8, 149 (1950). <sup>2</sup> М. А. Лаврова, Четвертичн. геология Кольского п-ова, М.—Л., 1960. <sup>3</sup> А. А. Никонов, ДАН, 125, № 4, 866 (1959). <sup>4</sup> А. А. Никонов, Изв. Карельск. и Кольск. фил. АН СССР, № 1, 47 (1959). <sup>5</sup> А. А. Полканов, Тр. сов. секции, Ассоц. изуч. четвертичн. периода Европы, в. 3, 63 (1937). <sup>6</sup> Б. А. Попов, Зап. СПб минералогич. общ., сер. 2, 41, в. 1 (1904). <sup>7</sup> У. Хольтедаль, Геология Норвегии, 2, М., 1958. <sup>8</sup> С. Mapperfelt, Geogr. ann., 26, 1—2 (1945). <sup>9</sup> V. Tanner, Bidrag. till kännedom af Finlands natur och folk. II. 86, Helsingfors (1938). <sup>10</sup> K. Virkkala, Acta geographica, № 14 (1955).

Н. Н. ФОРШ и А. Н. ХРАМОВ

# ПАЛЕОМАГНЕТИЗМ И ПАЛЕОКЛИМАТЫ НА РУССКОЙ ПЛАТФОРМЕ В КАРБОНЕ И ПЕРМИ

(Представлено академиком Н. М. Страховым 12 VIII 1960)

Детальное изучение каменноугольных и пермских отложений Русской платформы позволило построить карты распределения осадков — индикаторов климата для ряда ярусов. Сравнение их между собой указывает на неоднократное существенное смещение климатических зон, происходившее в течение каменноугольного и пермского периодов. Произведенные А. Н. Храмовым палеомагнитные исследования дали возможность восстановить положение магнитных меридианов и параллелей для ряда веков карбона и перми.

Таблица 1\*

Возраст	Геологический объект изучения	$\Phi$	$\Lambda$	$\Theta_1$	$\Theta_2$	$\Psi_1$	$\Psi_2$
$P_2$	Верхнетатарские красноцветы р. Вятки и Заволжья	53	160	6,6	4,8	4	2
$P_2$	Нижнетатарские красноцветы Прикамья и Заволжья	50	162	7,4	5,0	4	3
$P_2$	Казанские отложения Прикамья	52	164	10,9	7,3	6	4
$P_2$	Уфимские красноцветы по рр. Каме и Белой	46	164	8,8	5,5	5	3
$P_1$	Нижнепермские красноцветы Донбасса **	48	169	10,5	6,0	6	3
$C_3$	Араукаритовая серия Донбасса **	41	178	5,0	2,6	3	1
$C_1$	Оско-серпуховские слои Тихвинского района	43	161	6,5	3,9	3	2
$C_1$	Тульские слои рр. Прикши и Мды	41	164	8,4	4,7	4	2
$C_1$	Красноцветы низов $C_1$ . Верховья р. Сясь	7	133	4,4	2,3	2	1

\*  $\Phi$ ,  $\Lambda$  — координаты палеомагнитного полюса северного полушария;  $\Theta_1$  и  $\Theta_2$  — полуоси овала погрешности (в градусах), описанного вокруг найденного положения полюса; истинное положение полюса находится внутри этого овала с вероятностью в 95%;  $\Psi_1$  и  $\Psi_2$  — вероятные погрешности определения положения и ориентировки параллелей, соответственно (в градусах).

\*\* Данные совместной работы с А. Н. Третьяком.

В табл. 1 приведены средние координаты геомагнитных полюсов в различные эпохи по данным палеомагнитных определений в различных точках Русской платформы. Палеомагнитные параллели на прилагаемых картах (рис. 1) соответствуют именно этим координатам.

Нанесение палеомагнитных параллелей на палеоклиматические карты показало хорошее совпадение в изменении положения палеомагнитных параллелей и палеоклиматических зон, происходившее от века к веку. Рассматривая палеомагнитные и палеоклиматические данные в отдельности, мы могли бы объяснить наблюдаемые смещения аномальными отклонениями климатических зон и палеомагнитных параллелей от географических. Но хорошее их совпадение между собой позволяет предполагать здесь общую причину, считать, что и то и другое является следствием соответственного смещения географических параллелей. Согласие палеомагнитных и палеоклиматических данных, полученных на одной и той же территории, служит свидетельством дипольности геомагнитного поля в карбоне и перми.

Первая карта (рис. 1) построена для низов нижнего карбона. По палеомагнитным данным, вся Русская платформа попадает в приэкваториальную зону. И действительно, здесь широко развиты осадки — индикаторы жаркого и влажного климата: угленосные отложения с лепидодендроновой флорой, залежи бокситов и следы латеритного выветривания. Осадки — показатели аридного климата в это время на Русской платформе отсут-



ствуют. Но мы находим их как к западу, так и к востоку от Русской платформы. В Шотландии имеются турнейские гипсы. По палеомагнитным данным, эта область лежит вблизи  $20^\circ$  ю. ш., как раз там, где и следовало бы ожидать для этого времени аридную зону южного полушария. На востоке намечается вторая зона осадков аридного климата. К ней относятся гипсы острова Междушарского на Новой Земле, гипсы и соль в районе Иссык-Куля, гипсы свиты липак в Гималаях.

Вторая карта ( $C_{IV_2}$ ) составлена для окской и серпуховской свит визейского яруса. Палеомагнитные параллели здесь смещены на  $20^\circ$  к юго-западу по сравнению с первой картой. В полном соответствии с этим располагаются и осадки — показатели климата. В Донцком бассейне развиты угленосные отложения северной окраины экваториальной зоны. Северная граница их проходит примерно по палеомагнитному  $15^\circ$  с. ш. Дальше к северо-востоку, до  $20^\circ$ , располагаются безугольные, преимущественно известняковые отложения. От  $20$  до  $32^\circ$  палеомагнитной широты развиты гипсоносные доломитовые отложения, переходящие на Северной Двине в гипсово-доломитовые толщи. Это осадки северной аридной зоны.

В начале среднекаменноугольной эпохи происходит, по-видимому, обратное смещение географических параллелей. Палеомагнитных данных для этого времени у нас пока нет, но карта фаций башкирского яруса показывает почти полное исчезновение доломитовых осадков с территории платформы и значительное продвижение угленосных отложений к северо-востоку от Донецкого бассейна в направлении к Саратовскому Поволжью.

Дальнейшая история средне- и верхнекаменноугольных эпох указывает на возобновление смещения климатических зон к юго-западу. Однако и в верхнем карбоне (карта  $C_3$ ) палеомагнитные параллели и границы климатических зон не достигли еще того положения, которое наблюдалось в конце визейского века. В Донбассе развиты угленосные отложения экваториальной зоны. В Среднем и Верхнем Поволжье распространены преимущественно известняковые отложения, а к северу от Волги, севернее пятинадцатой палеомагнитной параллели, широко развиты осадки северной аридной зоны: гипсоносные доломиты, переходящие в Притиманье в гипсово-доломитовые толщи.

С переходом к сакмарскому веку нижней перми (карта  $P_{1s}$ ) происходит дальнейшее смещение палеомагнитной сети к юго-западу еще на  $9^\circ$ . И опять в полном соответствии с этим резким смещением палеомагнитных параллелей располагаются и климатические зоны. От Донбасса, лежавшего тогда на  $16^\circ$  с. ш., до Тимана, располагавшегося на  $33^\circ$ , развиты гипсово-доломитовые отложения, местами переходящие в соленосные. За Тиманом, между  $33$  и  $40^\circ$  палеомагнитной с. ш. гипсоносность исчезает; доломиты сменяются известняками. Возможно, что здесь уже сказывается влияние северной умеренной влажной зоны.

В кунгурский век палеоклиматическая обстановка мало меняется. Северная граница гипсово-доломитовых толщ — показателей аридной зоны — несколько смещается к северо-востоку, в бассейн р. Печоры. Но в Приуралье появляются угленосные отложения, что свидетельствует о проникновении в этот район северной умеренной гумидной зоны.

В уфимский век (карта  $P_{2uf}$ ) углеобразование здесь усиливается, а северо-восточная граница гипсоносных отложений, по сравнению с кунгурским веком, несколько смещается к юго-западу. Положение палеомагнитных параллелей аналогично установленному для сакмарского века. Гипсоносные отложения — показатели аридной зоны — располагаются между  $8$  и  $35^\circ$  палеомагнитной с. ш.

В казанский век (карта  $P_{2kz}$ ) климатические зоны и палеомагнитные параллели резко, но вполне согласно продвинулись к юго-западу примерно на  $6-7^\circ$ . Северо-восточная граница гипсово-доломитовых отложений идет с С. Двины, а севернее, до Тимана, располагается полоса преимущественного развития известняков. На юго-восточном продолжении последней,

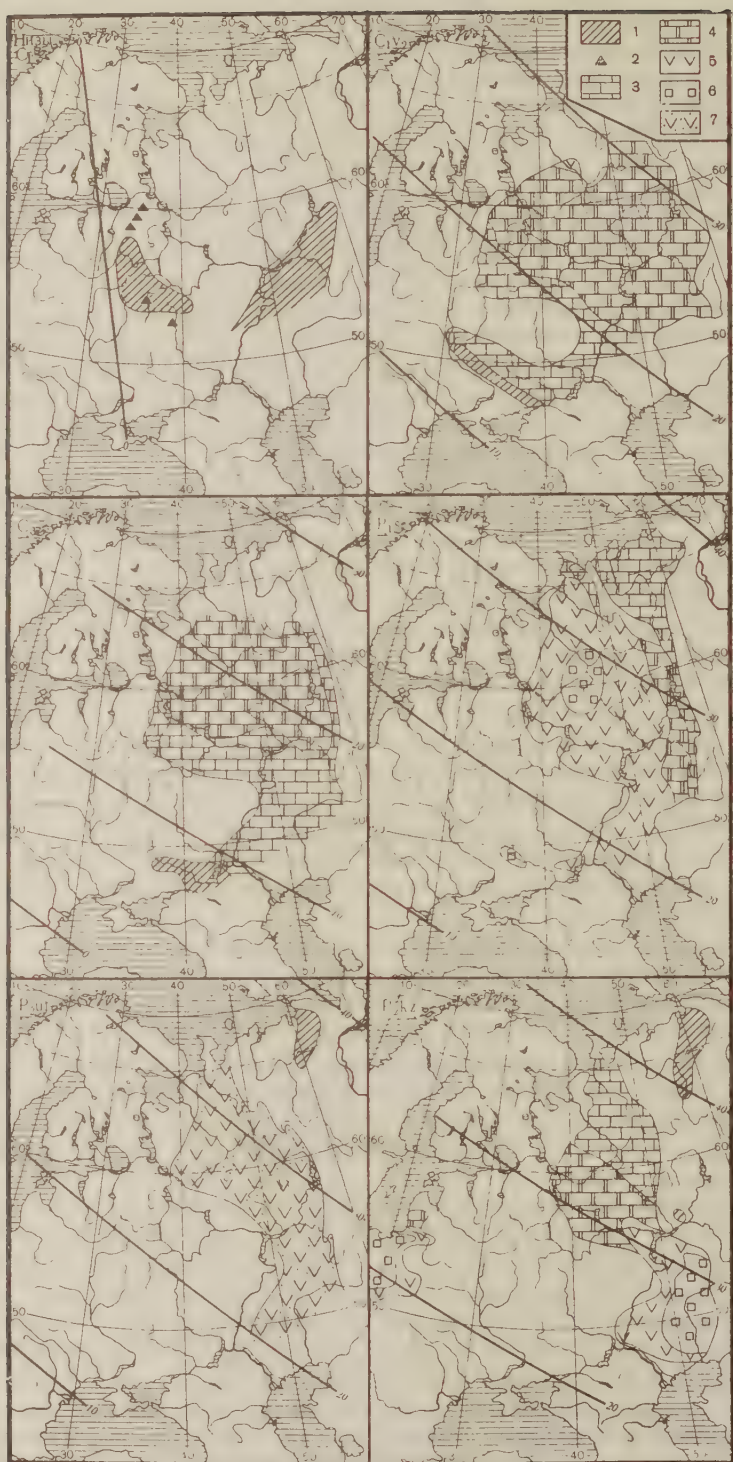


Рис. 1. Русская платформа в карбоне и перми. 1 — угленосные отложения, 2 — бокситы, 3 — мощные доломиты, 4 — гипсово-доломитовые толщи, 5 — соленосные отложения, 6 — гипсоносные красноцветные отложения. Для  $C_{IV_2}$  и  $C_3$  — контуры формаций по В. М. Познеру, для  $P_1s$  — по В. Д. Наливкину



у Голышурмы, а также в Притиманье отлагались угли. Мощное угленакпление происходило в полярном Приуралье (угли печорской серии). Все это указывает на значительное продвижение северной умеренной гумидной зоны к юго-западу. Северо-восточная граница гипсово-доломитовых толщ, являющихся показателями аридного климата, сместилась примерно на 7° к юго-западу по сравнению с ее положением в кунгуре. На столько же сместилась и северная граница соли. Резко смещается в юго-западном направлении и южная граница распространения галогенных осадков. Они широко распространены в Польше и Германии, где в нижней перми отлагались еще бессолевыя отложения красного лежня. Полоса отложений галогенных пород в казанский век, по палеомагнитным данным, проходила между 17 и 35° с. ш., т. е. на тех же широтах, что и в сакмарский век, но эти широты значительно сместились к юго-западу.

В начале татарского века положение климатических зон и палеомагнитных параллелей сохранилось почти неизменным. Границы распространения гипсоносных отложений в низах татарского яруса почти аналогичны наблюдавшимся в казанских отложениях. Однако позднетатарское время характеризуется новым значительным смещением палеомагнитных параллелей к юго-западу примерно на 5°: в полном соответствии с этим зона гипсоносных отложений уже уходит с территории Русской платформы.

На всех рассмотренных картах видна закономерная приуроченность осадков — индикаторов климатических зон к определенным палеомагнитным параллелям. Отложения, характерные для приэкваториальной гумидной зоны, везде располагаются между экватором и 15° с. ш., что хорошо согласуется с современным положением этой зоны. Осадки — индикаторы аридной зоны в основном распространены между 15 и 35°, что совпадает с положением современной зоны пустынь в С. Африке и Аравии. Угленосные отложения северной гумидной или умеренной зоны в основном располагаются около 40° с. ш. и к северу от него. Происходящее от века к веку смещение климатических зон идет в полном соответствии со смещением палеомагнитных параллелей. Хорошее совпадение климатических и палеомагнитных данных, наблюдаемое на всех картах, убедительно показывает, что своеобразие распределения климатических условий в различные века карбона и перми было связано, в первую очередь, с палеогеографической широтой рассматриваемой территории, а миграция климатических зон также в основном определялась смещением палеогеографических параллелей. Составленные карты позволяют выявить основные характерные черты этого процесса. Резко доминирует тенденция к смещению географических параллелей в направлении с северо-востока на юго-запад. Суммарный результат этого смещения от турнейского века до верхнетатарского времени превышает 30°. Но скорость смещения была неравномерной. В некоторые отрезки времени она весьма значительна (в визейский век 20°, перед сакмарским веком 9°, перед казанским 7°), в других же невелика. Иногда, по-видимому, происходило смещение географических широт и в обратном направлении (начало среднего карбона). Возможно, что этот процесс вообще имел колебательный характер.

Изложенные материалы позволяют считать, что смещение географических широт происходило не только на границах между каледонским, герцинским и альпийским циклами, что убедительно обосновано Н. М. Стратоновым, но являлось постоянным фактором геологической истории, существенно проявлявшимся от века к веку и даже внутри отдельных веков. Этот фактор имел очень важное, иногда определяющее значение для изменения процессов осадкообразования, для развития органического мира и смены комплексов фауны и флоры. Изучение всех этих проблем в свете миграции географических параллелей, вероятно, поможет открыть много новых интересных закономерностей.



М. Н. ЧУГАЕВА

## ОРДОВИКСКИЕ ОТЛОЖЕНИЯ СЕЛЕННЯХСКОГО КРЯЖА

(Представлено академиком Н. С. Шатским 4 VII 1960)

Селенняхский кряж, расположенный на междуречье рр. Яны и Индигирки, представляет одну из наиболее северо-западных структур западного обрамления Колымского срединного массива (<sup>5</sup>). Здесь широкое развитие имеют палеозойские образования, до последнего времени чрезвычайно слабо изученные. Ордовикская фауна в Селенняхском кряже впервые была найдена в 1945 г. В. А. Протопоповым, но ордовик стал выделяться на геологических картах лишь с 1955 г. Первую стратиграфическую схему для ордовикских отложений предложил Г. А. Гребенников (<sup>3</sup>) после работ 1958 г.

В результате полевых работ в 1959 г. в Селенняхском кряже нам удалось более подробно расчленить ордовикские отложения и собрать материал, позволяющий сопоставить эти разрезы с разрезами других палеозойских структур северо-востока СССР. Собранные во время полевых работ брахиоподы определялись Х. С. Розман (Геологический институт АН СССР), остракоды — А. В. Каныгиным (Московский университет) при консультации В. И. Ивановой (Палеонтологический институт АН СССР), наутилоиды — З. Г. Балашовым, криниоиды — Р. С. Елтышевой, гастроподы — В. А. Востоковой, граптолиты — А. М. Обутом (Ленинградский университет), трилобиты — автором.

По мелким притокам р. Тарын-Юрях, впадающей справа в р. Уяндину (левый приток р. Индигирки), породы ордовика, имея общее простирание 300—330°, падают, как правило, под углами, не превышающими 30—40°. Наиболее древние отложения, выделенные Г. А. Гребенниковым (<sup>3</sup>) как секдекунская свита ( $O_1^{sk}$ ), развиты в верховьях рр. Унга и Секдекун. Здесь они по разрывному нарушению контактируют с породами, относимыми к докембрию. Секдекунская свита сложена массивными и толстопластовыми известняками, для которых Г. А. Гребенников (<sup>3</sup>) указывает присутствие ордовикских наутилоидей. В некоторых разрезах этой свиты удалось найти обломки трилобитов ордовикского облика. Мощность свиты достигает 1650 м.

Унгинская свита ( $O_1^{ung}$ ), выделенная Г. А. Гребенниковым, связана с нижележащей постепенным переходом. В верховьях р. Унга свиту слагают:

1. Серые глинистые слабонесчанистые известняки с *Loganopeltis* sp. indet., *Biolgina* sp., *Protopliomerops* sp., *Kawina*? sp., *Asaphidae* и тонкорребристыми брахиоподами . . . . . Мощность 10—15 м
2. Зеленовато-серые глинистые сильно раскливажированные сланцы с прослоями известняков . . . . . Мощность 150 м
3. Черные тонко-листоватые известково-глинистые сланцы . . . . . Мощность 100 м
4. Темно-серые сланцы с редкими прослоями известняков. . . . . Мощность 125 м

5. Темно-серые филлитовидные сланцы . . . . . Мощность 250—300 м  
Суммарная мощность унгинской свиты достигает 700 м.

Унгинскую свиту, по-видимому, следует относить к нижнему ордовику, поскольку в ней встречены типичные нижнеордовикские трилобиты, за исключением широко распространенных во времени азафид. К низам нижнего же ордовика следует относить и секдекусскую свиту, поскольку среди унгинских трилобитов нет форм, типичных для самых низов ордовика.

Средний ордовик в Селенняхском крыже развит несравненно шире, чем нижний, его посвитное расчленение для этих разрезов здесь дается впервые.

Т а р ы н ю р я х с к а я с в и т а ( $O_1^{trn}$ ) залегает согласно на нижележащей; наиболее полный разрез ее наблюдался по р. Унге, где выше черных сланцев унгинской свиты залегают:

1. Серые толстопластовые, чередующиеся между собою обломочные, песчаные и глинистые известняки с *Pliomera fischeri asiatica* var. n., *Eorobergia rara* sp. n., *Eor. tscherskyi* sp. n., *Isotelus* sp., *Ceraurinus punctatus* sp. n., *Calliops* sp. indet . . . . . Мощность 200 м

2. Серые глинистые известняки . . . . . Мощность 215 м

3. Серые доломитизированные известняки. . . . . Мощность 30 м

4. Серые глинистые и зернистые известняки . . . . . Мощность 120 м

5. Зеленоватые мергели . . . . . Мощность 50 м

6. Серые органогенно-обломочные известняки с *Isotelus longus* sp. n., *Pliomera fischeri asiatica* var. n., *Pentagonopentagonalis* ex. gr. *tridens* Jelt., *Lenorthis bifurcata* sp. n., *Rostricellula sulcata* sp. n. и разрозненными створками остракод, принадлежащих новому роду . . . . . Мощность 15 м

7. Серые известняки с разрозненными створками *Schmidtella* . . . . . Мощность 15 м

Общая мощность тарынюряхской свиты в разрезе по р. Унга составляет 670 м.

По р. Волчьему разрез свиты построен очень сходно, а к перечисленному комплексу присоединяются *Pliomerops ungensis* sp. n., *Pentagonopentagonalis mirabilis* Jelt. Выдерживается строение разреза этой свиты и по р. Калычан, где собран тот же комплекс фауны.

В о л ч и н с к а я с в и т а ( $O_2^{vch}$ ) наблюдалась по р. Унге, где выше серых известняков тарынюряхской свиты согласно и без следов перерыва залегают:

1. Зеленовато-серые филлитовидные сланцы. . . . . Мощность 90 м

2. Серые известняки с редкими *Asaphidae* и *Pliomera fischeri asiatica* var. n. . . . . Мощность 30 м

3. Известково-глинистые сланцы и известняки . . . . . Мощность 180 м

4. Зеленоватые сланцы с прослоями брекчиевидных известняков . . . . . Мощность 40 м

5. Светлые пелитоморфные известняки с *Egorovella compacta* V. Ivan . . . . . Мощность 60 м

6. Глинистые светлые пелитоморфные известняки . . . . . Мощность 65 м

7. Пелитоморфные известняки с тонкими прослоями органогенно-обломочных разностей и с *Egorovella compacta* V. Ivan., *Tetradella maslovi* V. Ivan var. n. . . . . Мощность 100 м

Вышележащие слои волчинской свиты по р. Унге срезаны разломом. Мощность свиты в этом разрезе достигает 500—600 м. Сходно построен разрез свиты по р. Волчьему, где в его верхах выделяется 200-метровая пачка светлых пелитоморфных известняков с *Remopleurides* sp., *Illaenus* sp., *Isotelus* sp., *Egorovella defecta* V. Ivan., *Eurichilina* sp., *Trilobella* sp. n., *Leperditella* sp. n. Близкий комплекс остракод встречается в разрезе волчинской свиты по р. Калычан.

Калычанская свита ( $O_2^{kleh}$ ) наблюдалась лишь по р. Калычан, где выше глинистых известняков с волчинскими остракодами залегают:

1. Плитчатые известняки с остракодами, представленными новыми видами родов *Leperditella*, *Tetradella* Egorovella и *Öpikina* sp., *Örthis* sp., *Strophomena* sp. . . . . Мощность 60 м

2. Массивные серые известняки . . . . . Мощность 350 м

3. Черные глинистые известняки с *Calliops* sp., *Ceraurinus* sp., *Öpikina* sp. I, *Öpikina* sp. II, *Strophomena* sp., *Tetradella* sp., *Eurichilina sibirica* V. Ivan., *Ionesites* sp., *Hormotoma gracilis* (Hall), *Pentagonopentagonalis omulevkiensis* Ielt., *P. oranensis* Jelt., *P. oradovskajae* Jelt. . . . . Мощность 140 м

Общая мощность калычанской свиты по р. Калычан 550 м, однако верхний разрез свиты срезан разломом, и ее полная мощность неизвестна.

Сыачанская свита ( $O_2^{syach}$ ) сложена черными глинистыми сланцами с *Dicellograptus* sp., *Climacograptus bicornis* (Hall), *Glossograptus* sp., *Cryptograptus* ex gr. *tricornis* (Carr), *Orthograptus* ex gr. *calcaratus* (Lapw.).

Отложения этой свиты развиты по р. Сыачан-Нанча в виде отдельных обнажений, не связанных с общим разрезом ордовика, и лишь комплекс граптолитов позволяет помещать ее в верхний средний ордовик. Видимая мощность сыачанской свиты по р. Сыачан-Нанча составляет 15—20 м.

Более молодые отложения ордовика в изученном районе не установлены.

Таким образом, разрез ордовика в Селенняхском крыже сложен в основном карбонатными, реже сланцевыми породами, по мощности превышающими 1000 м. Сланцево-карбонатный тип разреза чрезвычайно характерен и для ордовика других структур западного обрамления Колымского среднего массива (Омудевские горы<sup>(2)</sup>, хр. Тас-хаяхта<sup>(1)</sup>), с которыми он может быть легко сопоставлен.

Так, сыачанская свита, сложенная в Селенняхском крыже граптолитовыми сланцами, по граптолитам сопоставляется с харкинджинской свитой Омудевских гор и хр. Тас-хаяхта, где она литологически чрезвычайно сходно построена.

Калычанская свита содержит в верхней части *Ceraurinus* sp., *Calliops* sp. 2, близких к встречающимся в дарпирской свите Омудевских гор.

Кривунская и мокринская свиты в Омудевских горах охарактеризованы в первом случае граптолитами, во втором — брахиоподами, в то время как в Селенняхском крыже низы калычанской и волчинской свит, которые могли бы им соответствовать по возрасту, охарактеризованы остракодами и трилобитами. Значительно больше общих форм встречается в тарынюрхской и сиенской свитах; среди них *Pliomera fischeri asiatica* var. n., *Pliomerops ungensis* sp. n., *Eorobergia rara* sp. n., *Eor. tscherskyi* sp. n., *Ceraurinus punctatus* sp. n. и некоторые другие. Жуирская свита, сложенная в Омудевских горах глинистыми породами с граптолитами, возможно, соответствует низам тарынюрхской свиты.

Среди трилобитов унгинской свиты *Protopliomerops* sp., *Loganopeltis* sp. и *Violgina* sp. встречаются в хитинской свите бассейна р. Эльгенчак<sup>(4)</sup>. Секдекунская и инаньинская свиты сопоставляются условно, поскольку первая палеонтологически охарактеризована чрезвычайно слабо.

При сравнении разрезов Омудевских гор и Селенняхского крыжа можно наблюдать уменьшение роли сланцевых пород и сокращение более чем в 1,5 раза мощностей ордовикских свит в Селенняхском крыже.

Вместе с тем среди трилобитов и особенно среди остракод на северо-востоке появляется ряд форм, близких или тождественных к встречающимся в ордовике Сибирской платформы, что делает возможным сопоставление этих двух крупных регионов. В унгинской свите появляется род *Violgina*,



характерный для чуньского яруса Сибирской платформы. В сиенской свите Омuleвских гор — *Pliomerops siensis* sp. n., не отличимый от сибирского вида из криволуцкого яруса, определенного как *Pl. aff. canadensis* (Bill.). В волчинской свите широкое распространение имеют *Egorovella compacta* V. Ivan., разновидности *Tetradella maslovi* V. Ivan. и некоторые другие криволуцкие остракоды. Калычанская свита содержит *Eurichilina sibirica*

Таблица 1

Система	Огдел	Сибирская платформа		Селенняхский кряж		Омuleвские горы		Бассейн р. Эльгенчак	
Ордовикская	Верхний	Доблорский ярус				Омукская свита			
	Средний	Мангазейский ярус		Сыачанская свита		Харкинджинская свита			
		Криволуцкий »		Калычанская »		Дарпирская »			
	Нижний			Волчинская »		Кривунская »			
				Тарынюрхская свита		Мокринская »			
						Сиенская »			
						Жуирская »			
		Чуньский ярус		Уигинская свита				Хитинская свита	
		Устькутский »		Секдекуская »				Инаньинская свита	

V. Ivan., характерную для верхов криволуцкого яруса и низов мангазейского, и *Jonesites* sp., известного из низов мангазейского яруса. В Омuleвских горах в дарпирской свите появляются мангазейские *Monogacos*, *Calliops* sp. L. и некоторые другие.

Сопоставление ордовика Селенняхского кряжа с другими разрезами видно из табл. 1.

Геологический институт  
Академии наук СССР

Поступило  
23 VI 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Н. А. Богданов, ДАН, 127, № 2 (1959). <sup>2</sup> Н. А. Богданов, М. Н. Чу-гаева, Изв. АН СССР, № 6 (1960). <sup>3</sup> Г. А. Гребенников, Сов. геол., № 1 (1960). <sup>4</sup> М. М. Орадовская, ДАН, 135, № 1 (1960). <sup>5</sup> Ю. М. Пущаровский, Бюлл. МОИП, № 5 (1956).

В. Н. КОРЦЕНШТЕЙН

**К ВОПРОСУ О ПРЕДЕЛЬНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРЕННЫХ  
УГЛЕВОДОРОДОВ В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ МЕЛОВЫХ ГОРИЗОНТОВ  
ПРЕДКАВКАЗЬЯ В СВЯЗИ С ОЦЕНКОЙ ПЕРСПЕКТИВ  
НЕФТЕГАЗОНОСНОСТИ МЕЗОЗОЙСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ**

*(Представлено академиком А. А. Трофимуким 6 VIII 1960)*

В результате детальных глубинных исследований материалов 40 разведочных скважин нами получены важные данные по газонасыщенности подземных вод меловых горизонтов Предкавказья. Эти данные позволяют произвести некоторую общую оценку возможной предельной концентрации растворенных углеводородов на глубинах порядка 2—3,5 км, где температура недр значительно превышает 100° (<sup>1</sup>). Анализ результатов исследования дает возможность оценить также перспективы нефтегазоносности Предкавказья и объяснить некоторые закономерности размещения нефтяных и газовых месторождений этой крупнейшей нефтегазоносной провинции.

**Состав растворенных газов.** Воды меловых отложений отличаются резким преобладанием растворенных углеводородов (70—99%), среди которых содержание метана составляет около 90—95% и более тяжелых углеводородов 5—9%. Исключение представляет район Кавказских минеральных вод (КМВ), в пределах естественной его границы (<sup>16, в</sup>), для которого установлено полное преобладание CO<sub>2</sub> (99,9%). Азота в водах меловых отложений обычно содержится до 3—5% (Западное и Восточное Предкавказье) и лишь в Центральном Предкавказье значительно больше, чаще всего от 13 до 29%. Верхний предел содержания азота в водах меловых горизонтов Центрального Предкавказья достигает 34%. Углекислота отмечена во всех глубинных пробах Предкавказья, составляя от долей процента до 18% от всего объема растворенных газов.

Воды меловых отложений Восточного Предкавказья, для которых главным компонентом являются углеводороды, обычно отличаются наиболее высоким содержанием углекислого газа (12—18%). На этом фоне наблюдаются некоторые интересные исключения. Так например, на Чкаловском поднятии, граничащем с Прасковейским (где установлено около 16—18% углекислоты), зафиксировано почти полное отсутствие как углекислого газа, так и азота, составляющих доли процента. Содержание углеводородов там же составляет около 99%. Среди редких газов установлено наличие гелия и аргона примерно в равных количествах, не превышающих 0,1%, но чаще всего варьирующих в пределах 0,02—0,08%. Резко повышенным содержанием гелия (0,64%) отличаются воды нижнемеловых отложений Ровненского поднятия (район Невинномысска). Этот район тесно примыкает к ранее выделенной нами Черкесско-Фроловской зоне гелиеносных азотно-углекислометановых вод (<sup>1г</sup>).

**Газонасыщение.** Наиболее насыщены углеводородами воды меловых отложений Западного и Восточного Предкавказья. Более низкие концентрации обычно характерны для Центрального Предкавказья. Так, по данным глубинных проб для Западного Предкавказья газонасыщенность воды достигает 2000—3000 нсм<sup>3</sup>/л, для Восточного Предкавказья 2000—4000 нсм<sup>3</sup>/л,

а для Центрального Предкавказья  $500-1500 \text{ нсм}^3$ . Исключением являются склоны Ставропольского поднятия, примыкающие к Западному и Восточному Предкавказью (Расшеватское и Северо-Нагутское поднятия), где газонасыщение вод меловых отложений достигает  $2100-2900 \text{ нсм}^3/\text{л}$ .



Рис. 1. Схема распределения давлений насыщения в водах меловых горизонтов Предкавказья. а — скважины, в которых произведены глубинные исследования газонасыщенности вод нижнемелового (скв. без индекса) и верхнемелового комплексов. Цифра над чертой — номер скважины, под чертой — общая упругость растворенных газов (ата); б — изолинии общей упругости растворенных газов (ата); в — зона развития углекислых вод КМВ; г — газовые залежи; д — газо-нефтяные залежи; е — нефтяные залежи; ж — структуры, в которых не обнаружены залежи углеводородов



Рис. 2. Схема изотерм по поверхности нижнего мела. а — скважины, в которых произведены глубинные замеры температур. Цифра над чертой — номер скважины, под чертой — температура в градусах; б — изотермы по поверхности нижнего мела; в — высокотермальные зоны Западного и Восточного Предкавказья ( $120-150^\circ$ ); г — изотерма  $90^\circ$ , соответствующая минимальным значениям коэффициента растворимости метана в пластовых водах

Распределение давления насыщения, показанное на рис. 1, отражает сложные взаимоотношения между общей газонасыщенностью, минерализацией вод и геотермическими условиями. Судя по газонасыщенности, можно было полагать, что величины давлений насыщения



(упругости), приуроченные к районам Восточного Предкавказья, будут близкими к пластовым давлениям. Однако, как показала анализ геотермических условий нижнемелового водоносного горизонта (см. рис. 2), наиболее погруженным частям депрессий (как Восточного, так и Западного Предкавказья) свойственны исключительно высокие температуры, резко повышающие величины коэффициентов растворимости углеводородов и в первую очередь главного компонента вод меловых отложений — метана (<sup>2</sup>). Это приводит к резкому снижению давления насыщения. Вот почему для глубоких депрессий, где температура вод меловых отложений достигает 120—165°, давление насыщения обычно заметно отстает от пластового давления.



Рис. 3. Схема перспектив нефтегазоносности мезозойских отложений Предкавказья (по данным гидрогеологических критериев). а — зоны, перспективные главным образом на газовые залежи; б — зоны, перспективные преимущественно на нефтяные залежи; в — зоны, перспективные на газовые и нефтяные залежи; г — зоны низких перспектив и бесперспективные на залежи углеводородов; д — нефтяные залежи; е — газо-нефтяные залежи; ж — газовые залежи

Действительно, для полного насыщения пластовых вод при температуре 160°, пластовом давлении 350—400 ата и минерализации 50—70 г/л требуется около 5—6 л метана на 1 л воды (<sup>2</sup>). Между тем, как показали отобранные глубинные пробы растворенного газа, газонасыщенность не превышает 4—4,5 л метана на 1 л воды. Накопление более высоких концентраций растворенных углеводородов в подземных водах, по всей вероятности, может быть связано с редкими случаями исключительно активной их генерации.

Оценка перспектив нефтегазоносности меловых горизонтов Предкавказья производится нами по гидрогеологическим критериям, определяющим (в условиях Предкавказья) потенциальные возможности формирования залежей углеводородов (см. рис. 3). Конечно, важность наличия ловушек (структуры, коллектора) несомненна, но для рассматриваемого региона это условие имеет смысл только при наличии соответствующей гидрогеохимической обстановки — предельно насыщенных и пересыщенных газом подземных вод.

Для большей части территории Западного Предкавказья геотермические условия (см. рис. 2) характеризуются не очень высокими температурами, примерно совпадающими с минимумом коэффициента растворимости метана (порядка 90°). Геохимическая обстановка отражает здесь высокую газонасыщенность вод меловых отложений углеводородами. При этом температурные условия, минерализация вод и газонасыщенность создают некоторое превышение давления насыщения над пластовым давлением, что обеспечивает возможность широкого фор-

мирования залежей газа. Не исключена также возможность открытия крупных нефтяных залежей в зоне развития наиболее высоких температур. Что касается платформенного склона Азово-Кубанской депрессии, где температурные условия умеренные (с точки зрения минимума коэффициента растворимости), то здесь, безусловно, будут преобладать газовые залежи.

В Центральном Предкавказье геотермические условия благоприятны, поскольку температуры не превышают  $100^{\circ}$ . Геохимические условия менее благоприятны: газонасыщенность недостаточно высокая ( $P_{\text{нас}} < P_{\text{пласт}}$ ). Эти условия могут характеризовать малую перспективность района. Вместе с тем на восточном склоне Центрального Предкавказья наблюдается существенный рост давления насыщения в восточном направлении и приближение упругостей к величинам пластовых давлений, что может служить доказательством более высоких перспектив этого района на нефть и газ. Здесь наличие ловушек играет решающую роль.

В Восточном Предкавказье исключительно высокая температура вод меловых отложений заметно увеличивает растворимость углеводородов. При этих условиях требуются огромные концентрации углеводородов для предельного насыщения вод меловых горизонтов и формирование меловых залежей маловероятно, поскольку весь газ находится в растворенном состоянии. Здесь можно ожидать резкого преобладания нефтяных месторождений.

Очевидно, что при условиях перемещения потока газонасыщенных пластовых вод в северном направлении зона, прилегающая к изотерме  $90^{\circ}$  (соответствующей минимуму коэффициентов растворимости), может рассматриваться как примерная зона перехода вод, недонасыщенных углеводородами, в воды, предельно насыщенные ими. Севернее изотермы  $90^{\circ}$  все ловушки должны быть заполнены газом (если они ранее не были заполнены нефтью).

Учитывая приведенные данные, представляется, что в пределах платформенного склона Восточного Предкавказья может быть обнаружена крупная газоносная провинция.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт природных газов

Поступило  
6 VII 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> В. Н. Корценштейн, ДАН, а) 121, № 6 (1958); б) 113, № 4 (1957); в) 96, № 5 (1954); г) 125, № 1 (1959). <sup>2</sup> А. Ю. Намиот, Тр. Всесоюз. нефтегаз. научно-иссл. инст., в. 21 (1959).



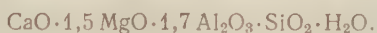


Ю. А. АХУНДОВ, Х. С. МАМЕДОВ и академик Н. В. БЕЛОВ

### КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА БРАНДИЗИТА

В минералогической литературе (<sup>1-3</sup>) брандизит входит вместе с ксантофиллитом в группу хрупких слюд (клинтонита). Объектом исследования были образцы брандизита из Кедабекского района АзербССР, любезно предоставленные Г. Х. Эфендиевым (Институт химии АН АзербССР), под руководством которого был выполнен химический анализ брандизита.

Кристаллы брандизита, зеленого и темно-зеленого цвета, имели пластинчатый габитус, легко раскалываясь по плоскости (001). На основе анализа химическая формула брандизита представилась в виде:



Весь экспериментальный материал был снят на  $\text{Mo}(K_\alpha)$ -излучении, с тем чтобы иметь наибольшее количество регистрируемых рефлексов. По рентгенограммам вращения вокруг трех основных осей были вычислены параметры элементарной ячейки:  $a = 5,18 \text{ \AA}$ ;  $b = 9,09 \text{ \AA}$ ;  $c = 18,90 \text{ \AA}$ . Кристаллы брандизита принадлежат к моноклинной сингонии с углом  $\beta = 85^\circ$ . По оси  $b$  выделяется весьма резко псевдопериод, который составляет треть истинного периода:  $b' = 3,03 \text{ \AA}$ . На основе закономерных погасаний:

$$\begin{aligned} hkl: h + k &= 2n + 1; \\ h0l: l &= 2n + 1 \quad (h = 2n + 1); \\ 0k0: k &= 2n + 1 \end{aligned}$$

симметрия (пространственная группа) брандизита  $C_{2h}^6 = C 2/c$ . Из удельного веса ( $\delta = 3,12$ ) число подходящих на ячейку формульных единиц указанного выше состава  $Z = 4,53$ . Чтобы получить нормальное для слюд число «молекул» в ячейке, равное 4, коэффициенты приведенной формулы должны быть умножены на  $\sim 1,15$ , и мы получаем  $\text{Ca}_{1,2}\text{Mg}_{1,7}\text{Al}_{3,9}\text{Si}_{1,2}\text{O}_{10}(\text{OH})_{2-x}$ . Эта формула выгодно отличается от предыдущей нужным числом (10) атомов O, при сумме катионов (8), на единицу большей, чем в формулах мусковита — маргарита, т. е. здесь число катионов отвечает формуле флогопита — биотита.

Интенсивности рефлексов оценивались визуально сравнением с марками почернения. На основе рефлексов развертки нулевой слоевой линии ( $h0l$ ) была построена патерсоновская проекция, в которой размер  $c'$  сократился вдвое за счет плоскости скольжения  $c$ . Параметры элементарной ячейки брандизита весьма близки к параметрам мусковита  $\text{KAl}_2[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}](\text{OH})_2$ , а также родственного брандизиту маргарита  $\text{CaAl}_2[\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ . Поэтому при интерпретации патерсоновской проекции мы исходили из структуры мусковита — маргарита. Сопоставление с проекцией структуры мусковита на (010) показало, что последняя хорошо объясняет проекцию межатомных векторов брандизита на ту же плоскость, если не обращать внимания на относительные величины патерсоновских максимумов, и это послужило основанием к допущению, что проекции (010) у мусковита и брандизита «изоморфны».

На основе интерпретации проекции межатомных векторов были фиксированы предварительные координаты атомов в ячейке брандизита и по ним вычислены знаки структурных амплитуд для рефлексов типа  $h0l$ . Построенная по снабженным этими знаками экспериментальным  $|F_{h0l}|$  проекция электронной плотности действительно содержала хорошо разрешенные максимумы атомов Ca, Mg и Si, но в соответствии с пересчитанным химическим анализом по числу атомов Mg картина соответствовала не мусковиту, а флогопиту  $\text{KMg}_3[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}](\text{OH})_2$ . Кристаллохимически одинаковые атомы O разрешались плохо. В результате чередования опера-

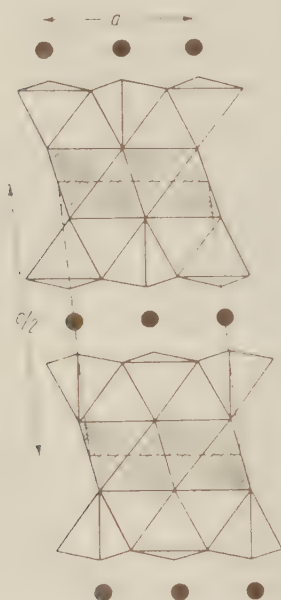


Рис. 1. Проекция  $xz$  слоистой структуры брандизита. В тетраэдрах атомы Al и Si, в октаэдрах атомы Mg и Al. Кружками отмечены положения катионов Ca

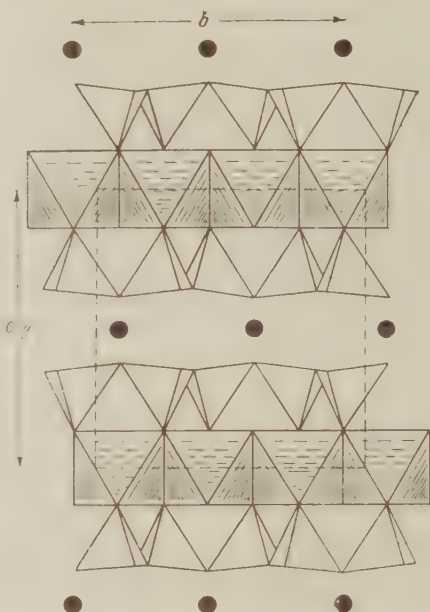


Рис. 2. Проекция  $yz$  структуры брандизита. Обозначения те же, что на рис. 1

ций подсчета знаков и построения трех последовательных проекций удалось получить удовлетворительную проекцию электронной плотности и в отношении кислородных атомов O. Коэффициент расходимости  $R_{h0l}$  для заключительной проекции был равен 0,206, если же исключить нулевые рефлексы, то  $R_{h0l}$  снижается до 0,16.

В табл. 1 приводятся значения координат базисных атомов, которые соответствуют наиболее удовлетворительному совпадению вычисленных и измеренных структурных факторов. На рис. 1 изображена проекция брандизита на (010) в полиэдрах. На основе расшифровки структуры кристаллохимическая формула брандизита принимает вид  $\text{Ca}(\text{Mg}_{1,7}\text{Al}_{1,1}\text{Ca}_{0,2})\cdot[\text{Al}_{2,8}\text{Si}_{1,2}\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ .

В слое октаэдров бруситового типа, который заключен между двумя сетками из алюмокремнекислородных тетраэдров, приходится допустить неупорядоченное распределение атомов Mg и Al плюс малое количество Ca. Это же относится пока и к распределению атомов Al и Si в тетраэдрах. Как видно из приведенной выше формулы, в алюмокремнекислородном радикале брандизита сетка из тетраэдров в основном заполнена ионами Al. Отношение Al : Si, равное 2,4, намного превышает то, с чем мы до сих пор встречались в алюмокремнекислородных сетках и каркасах.

Для того чтобы наглядно выявить взаимосвязь брандизита с другими слюдами, нам кажется целесообразным для всех этих минералов дать следующую общую кристаллохимическую формулу:

$$X_2^m[Y_4^nY_2^p/Z_8^q(\text{OH}, \text{O}, \text{F}, \text{H}_2\text{O})_4^l],$$

$$m + 2n + p + 4q = 2\text{O} + 2l.$$

Здесь  $X$  — центрирующие пакеты более крупные катионы, которыми могут быть:  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  ( $\text{OH}_3^+$ ?);  $1 \leq m \leq 2$  (усредняется по всем  $X$ );  $Y$  — атомы, занимающие октаэдрические пустоты в среднем слое пакета. Ими могут быть:  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{(2-3)+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Li}^+$ , . . . .  $2 \leq n$  ( $p$ )  $\leq 3$  (усреднено

Таблица 1

Координаты базисных атомов брандизита

Атомы	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	Атомы	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>
Ca	0	1/12	1/4	ОН	0,570	1/12	0,052
(Mg, Al) <sub>I</sub>	1/4	1/12	0	O <sub>1</sub>	0,700	3/12	0,052
(Mg, Al) <sub>II</sub>	3/4	3/12	0	O <sub>2</sub>	0,570	5/12	0,052
(Mg, Al) <sub>III</sub>	1/4	5/12	0	O <sub>3</sub>	0,980	1/12	0,187
(Al, Si) <sub>I</sub>	0,030	3/12	0,146	O <sub>4</sub>	0,303	0,320	0,175
(Al, Si) <sub>II</sub>	0,530	5/12	0,146	O <sub>5</sub>	0,303	0,362	0,175

по всем  $n$ ). Атомы  $Y$  разбиваются на две группы: из 4 и из 2. В мусковите — маргарите вторая группа отсутствует. Во флогопите — биотите и в клинтините вторая группа представлена почти полностью.  $Z$  — атомы, занимающие тетраэдрические пустоты в двух наружных слоях пакета, т. е.:  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{6+}$  . . . Недискретность рефлексов типа  $0kl$  с  $k \neq 3n$  по отношению к  $l$  (растянутость их вдоль линий постоянного  $k$ ) не позволила построить проекцию электронной плотности  $yz$ . Проекция  $yz$  структуры в полиэдрах на плоскость (100), изображенная на рис. 2, построена на основании координат  $z$ , которые давали наилучшее совпадение вычисленных и измеренных значений структурных амплитуд. Коэффициент расходимости  $R$  для рефлексов  $0kl$  был равен 23%. Нетрудно увидеть из этой проекции, что период идентичности для атомов (Mg, Al) в октаэдрах и для значительной части кислородных атомов в три раза меньше, чем истинный период  $b$ , что и является основной причиной отмеченной выше слабости рефлексов типа  $0kl$  с  $k \neq 3n$ . Отсутствие дискретности у рефлексов  $0kl$  для  $k \neq 3n$  по отношению к  $l$  позволяет предположить, что наряду с моноклинными пакетами, в которых слои чередуются строго по закону  $C2/c$ , в структуре достаточно часты отступления от такого чередования.

Недавно <sup>(4)</sup> японскими авторами была опубликована структура стоящего в минералогических справочниках рядом с брандизитом ксантофиллита, для которого они указывают еще более высокое отношение  $\text{Al} : \text{Si}$  в алюмо-кремнекислородном радикале, а именно 2,95 : 1,05, и пространственную группу  $C2/m$ . Появление в этом символе зеркальной плоскости симметрии  $m$  связано с наличием отражений  $h0l$ , не подчиняющихся закономерности  $l = 2n$ , что может либо отвечать зеркальной плоскости  $m$ , либо, что более вероятно, свидетельствовать об особенно частом нарушении чередования слоев по выяснившемуся у нас закону  $C2/c$ . Вопреки указанию японских авторов в отношении ксантофиллита, в брандизите алюминиево-кремнекислородные сетки весьма мало отличаются от гексагональных, и попытки смещения атомов О и приближения мотива сетки к дитригональному приводили к значительному увеличению коэффициента  $R$ .



Наиболее интересным результатом определения структуры как брандизита, так и ксантофиллита была констатация особенно далеко идущего в них замещения кремния алюминием в слое из тетраэдров. Считавшееся до сих пор предельным отношение  $Al : Si = 1 : 1$ , которое имеет место в маргарите, здесь почти достигает  $3 : 1$ , что уже можно истолковать как замещение алюминия на одну четверть кремнием, т. е. позволяет выделить новую алюминатную группу среди силикатов и даже ставить вопрос о полном замещении в тетраэдрах Si на Al.

Институт химии  
Академии наук АзербССР

Поступило  
3 XII 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Э. С. Дана, Описательная минералогия, М., 1937.    <sup>2</sup> А. Г. Бетехтин, Минералогия, М., 1950.    <sup>3</sup> А. И. Винчел, Оптическая минералогия, М., 1953.  
<sup>4</sup> Y. Takeuchi, R. Sadanaga, Acta crystallogr., **12**, 945 (1959).

ПЕТРОГРАФИЯ

Л. Г. КВАША и Г. С. ГОРШКОВ

К ПЕТРОХИМИИ ТЕКТИТОВ И ЗЕМНЫХ ЛАВ

(Представлено академиком В. Г. Фесенковым 20 VIII 1960)

Сравнение химических составов тектитов — природных силикатных стекол — с химическими составами обсидианов, изверженных и осадочных горных пород, проводилось рядом исследователей различными способами (см. <sup>(1-3)</sup>).

Нашей задачей было сравнить петрохимическим методом А. Н. Зава-рицкого<sup>(4, 5)</sup> тектиты с различными вулканическими стеклами, близкого тек-титам химического состава.

Материалом исследования послужили данные химических анализов <sup>(1, 6-13)</sup>, характеризующие тектиты из всех известных их местонахождений, и данные химических анализов обсидианов <sup>(3, 14-16)</sup>, близких тектитам хи-мических составов из различных петрографических провинций. Построенная по пересчитанным из данных химических анализов числовым характери-сткам векторная диаграмма представлена на рис. 1.

Как видно из диаграммы и пересчета, пределы и форма роя векторов тектитов в целом (исключение составляют пять векторов) определяют химиче-ские составы тектитов как сильно пересыщенные и пересыщенные кремнезе-мом составы, очень бедные и бедные щелочами, а длина и направление век-торов — как пересыщенные глиноземом, при относительно повышенной ос-новности, колеблющейся в значительных пределах.

Рои векторов химических составов тектитов из различных местонахож-дений постепенно смещаются вдоль оси *SB* и образуют поля, частично пе-рекрывающие друг друга, а не резко обособленные группы. Они образуют в порядке увеличения основности следующий ряд: влтавины (молдавнты) — индошиниты и австралиты — биллитониты — тектиты Берега Слоновой Кости.

Следует отметить выделяющуюся по преобладанию среди щелочей калия группу влтавин (молдавнтов).

Проведенная вариационная кривая химических составов тектитов (*TT* на рис. 1), определяющаяся положением начальных точек векторов, харак-теризуется близостью ее к оси *SB* и сравнительно слабым наклоном к этой оси и ниже (от точки *A*) переходит в вариационную кривую полевошпато-вых ахондритов (взята из <sup>(17, 18)</sup>), отличающуюся теми же особенностями.

Земные лавы в петрохимическом отношении изучены достаточно хорошо. Начальные точки векторов, представляющих их химические составы, об-разуют вполне определенные полосы, выражающие характер изменения состава лав в ходе нормальной кристаллизационно-гравитационной диф-ференциации магмы, которые могут быть выражены в форме вариацион-ных кривых. Каждому типу лав отвечает определенная вариационная кривая.

На диаграмме нанесена вариационная кривая химических составов лав японских вулканов (*JJ* на рис. 1), переходящая в вариационную кривую химических составов лав типа Пеле (из <sup>(9)</sup>). Эта кривая представляет хи-мические составы известково-щелочных лав островных дуг и является бли-





тектиты и ахондриты возникли в одном и том же теле достаточной величины, в котором происходили процессы, похожие на процессы и явления вулканизма на Земле.

Комитет по метеоритам  
Академии наук СССР

Поступило  
18 VIII 1966

Лаборатория вулканологии  
Академии наук СССР

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> V. E. Barnes, Univ. Texas Publ., № 3945, 477 (1940). <sup>2</sup> G. Baker, Tektites, Melburn, 1959. <sup>3</sup> W. A. Cassidy, Geochim. et cosmochim. acta, 14, № 4, 304 (1958). <sup>4</sup> А. Н. Заварицкий, Пересчет химических анализов изверженных горных пород и определение типов их, М.—Л., 1941. <sup>5</sup> А. Н. Заварицкий, Введение в петрохимию, 1-е изд. 1944; 2-е изд., М.—Л., 1950. <sup>6</sup> F. E. Suess, Jahrb. d. k. k. geol. Reichsanst., Wien, 60, H. 2, 193 (1900). <sup>7</sup> A. Lacroix, Arch. du Mus. Nat. d'Hist. Natur., Paris, ser. 6, 8, 139 (1932). <sup>8</sup> R. Nováček, Časopis Národního Musea, Praha, 106, 68 (1932). <sup>9</sup> A. Lacroix, Arch. du Mus. Nat. d'Hist. Natur., Paris, ser. 6, 12, 151 (1935). <sup>10</sup> F. Heide, Cbl. f. Min., Abt. A, 289 (1938). <sup>11</sup> C. M. Koopmans, Leidsche Geol. Med., 10, 63 (1938). <sup>12</sup> F. Heide, Cbl. f. Min., Abt. A, 199 (1939). <sup>13</sup> L. E. Spenser, Min. Mag., 25, № 167, 425 (1939). <sup>14</sup> А. С. Гинзбург, Петрография республики Армении, Петрография СССР, сер. 1, в. 2, 1934. <sup>15</sup> П. Н. Чирвинский, Зап. Всерос. мин. общ., 2 сер., ч. 63, в. I (1934). <sup>16</sup> T. Murase, J. Fac. Sci. Hokkaido Univ., ser. 7, 1, № 2 (1958). <sup>17</sup> Л. Г. Кваша, Chem. Erde, 19, H. 3, 249 (1958). <sup>18</sup> Л. Г. Кваша, В сборн. Метеоритика, в. 17, 23 (1959).

В. И. КОПОРУЛИН

О ПРОИСХОЖДЕНИИ ЦЕОЛИТОВОГО ЦЕМЕНТА  
В ПЕСЧАНО-ГРАВИЙНЫХ ПОРОДАХ УГЛЕНОСНОЙ ТОЛЩИ  
ЮГО-ВОСТОЧНОЙ ЧАСТИ ИРКУТСКОГО БАССЕЙНА

(Представлено академиком Н. М. Страховым 9 VIII 1960)

В юго-восточной части Иркутского угленосного бассейна (Прииркутская впадина) в составе песчано-гравийных пород угленосной толщи широко развит монокристаллический цеолитовый цемент. Песчаники и гравеллиты в этом районе являются главными типами пород и составляют не менее 70–80% всего разреза. Вместе с ними присутствуют отдельные горизонты алевролитов и глин, заключающих маломощные пласты каменных углей. В основании разреза развиты конгломераты, достигающие 140–150 м. Общая мощность всей толщи составляет 550–600 м. Накопление угленосных отложений осуществлялось в континентальной обстановке. Среди них развиты аллювиальные, озерные и болотные осадки. Отложение песчаников и гравеллитов в большинстве случаев происходило в условиях речного русла.

Вещественный состав песчано-гравийных пород характеризуется широким развитием полевых шпатов (кислых плагиоклазов и калиевых разновидностей), кварца, обломков пород, высокомагнезиального биотита. Содержание последнего достигает нередко 20–25%. Среди акцессорных минералов в различных соотношениях присутствуют зерна граната, апатита, сфена, роговой обманки, эпидота, цонзита и некоторых других. Роль первичного седиментационного цемента пород играл тонкоперетертый сильно гидратированный биотитовый материал.

Песчано-гравийные породы с монокристаллическим цеолитовым цементом образуют в разрезе толщи зону мощностью от 40–60 до 200–240 м, хорошо прослеживаемую на площади в многочисленных буровых скважинах. Верхняя граница зоны располагается на глубинах от 20–30 до 140–260 м ниже современной поверхности, нижняя — на глубинах от 80 до 360 м. В прослоях алевроито-глинистых пород, встречающихся в пределах зоны, цеолит совершенно отсутствует.

Цеолит в песчаниках и гравелитах выполняет все поры между обломочными зернами и в ряде случаев интенсивно корродирует и замещает многие обломочные компоненты породы: полевые шпаты, роговую обманку, эпидот, цонзит. Размер кристаллов цеолита обычно не превышает размеров одной поры, но некоторые крупные кристаллические индивиды охватывают ряд обломочных зерен; в этом случае цемент приобретает пойкилитовую структуру. По периферии пор, вдоль границы с обломочными зернами, развита крустификационная пленочка зеленого хлорита (рис. 1). Ее толщина не превышает 0,005–0,007 мм. Среди цеолитового цемента присутствуют выделения новообразованных лимонита, лейкоксена, апатаза, пирита. Измерение показателей преломления цеолита показало:  $N_g$  от 1,515 до 1,522;  $N_p$  от 1,504 до 1,511. По измеренным значениям показателей преломления  $N_g - N_p = 0,011$ . Минерал — двуосный.  $2V = 35-40^\circ$ .  $cN_g$  обычно составляет  $40^\circ$ , отдельные кристаллы обнаруживают прямое погасание.

Среди обширной группы цеолитов наиболее близки к описанному Са — На-разности — ломонтит и томсонит. Так, для ломонтита Вин-

челл<sup>(1)</sup> приводит следующие константы:  $N_g = 1,525-1,516$ ;  $N_p = 1,504-1,513$ ;  $cN_g = 20-36^\circ$ ;  $-2V = 25-35^\circ$ ; для томсонита:  $-N_g = 1,518-1,545$ ;  $N_p = 1,511-1,530$ ;  $N_g - N_p = 0,006-0,020$ ;  $N_g = b$ ;  $2V = 47-75^\circ$ . На рентгенограмме порошка цеолита установлено большое число линий, значительная часть которых может быть достаточно уверенно отнесена к ломониту и томсониту. Это дает основание предполагать, что в составе цемента присутствуют обе минеральные разновидности.

Проведенное изучение показало, что формирование монокристаллического цеолита в породах осуществляется за счет преобразования их первичного седиментационного цемента и значительной части крупных чешуек биотита. Все стадии формирования цеолита легко прослеживаются при изучении пород от самых верхних горизонтов разреза вниз к его основанию.

В верхних частях угленосной толщи, выходящей на дневную поверхность, тонкодисперсная масса первичного седиментационного цемента и большая часть крупных чешуек биотита подверглась интенсивной перекристаллизации и образовала тонкоагрегатную массу сложного состава. Как показало рентгеновское изучение\*, в ее состав входят монтмориллонит, хлорит и смешанно-слоистые минералы типа чередования пакетов монтмориллонита и гидрослюда. Этот материал обладает светлой золотисто-бурой окраской и состоит из тончайших иголочек, ориентированных перпендикулярно поверхности пор. Отдельные разобщенные одна от другой иголки хлорита приурочиваются к границе обломочных зерен (рис. 2). В ходе дальнейшего преобразования среди глинистого материала появляется цеолитовое вещество, которое постепенно замещает всю глинистую массу. Можно наметить три типа преобразования глинистого материала в цеолит.

1. Среди крустификационной массы возникают тончайшие иголки цеолита, аналогичного по показателям преломления крупнокристаллической разновидности. Такие иголки ориентированы в направлении к центру поры и разделены друг от друга глинистыми чешуйками. В более глубоких горизонтах их содержание все более возрастает и в конце концов весь глинистый материал преобразуется в волокнистый агрегат цеолита. Одновременно с этим формируется крустификационная пленочка хлорита (рис. 3). В результате последующей перекристаллизации за счет тонкодисперсного цеолитового материала образуются монокристаллические выделения этого минерала.

2. В ходе преобразования глинистого материала цемента в центральных частях пор формируются мелкие прямоугольные таблички изотропного вещества с показателем преломления в  $1,515 \pm 2$ .

Такие таблички отделены одна от другой чешуйками монтмориллонита. В дальнейшем их количество все более возрастает, и они почти полностью замещают глинистый материал. Параллельно с этим по периферии пор развивается пленочка хлорита. На более поздних этапах такие изотропные выделения начинают отчетливо поляризовать свет и, как бы срастаясь друг с другом, переходят в монокристаллический ломонит.

3. Крупные монокристаллические выделения цеолита формируются уже на ранних этапах изменения первичного седиментационного цемента (рис. 4). Они выполняют центральные части пор и окаймлены широкой каемкой глинистого (монтмориллонитового) материала с зеленой хлоритовой пленочкой на границе обломочных зерен. Сам цеолит нередко обнаруживает отчетливую золотисто-бурую окраску за счет высокого содержания тончайшей примеси окислов железа.

Впервые цеолитовый материал в цементе породы появляется на глубинах в 100—120 м; полная переработка всего глинистого вещества в цеолит осуществляется на протяжении 60—120 м. В частях разреза, расположенных непосредственно ниже зоны ломонитового цемента (от глубины в

\* Рентгеновское изучение образцов цеолита и глинистого цемента было проведено А. Александровой и Т. В. Далматовой, за что автор выражает им благодарность.



280—300 м и до основания толщи), цемент песчано-гравийных пород представлен каолинитом. Для верхних горизонтов этих частей толщи можно с несомненностью констатировать, что образование каолинита происходит за счет разложения цеолитового цемента. Преобразование цеолитового материала в каолинит осуществляется на протяжении 20—25 м разреза, ниже всякие следы цеолита в составе пород исчезают. Хлоритовая пленочка, облекавшая обломочные зерна, сохраняется несколько дольше, но в конце концов и она замещается каолинитом.

В большом числе работ, посвященных аутигенным цеолитам в осадочных породах, их формирование связывается с преобразованием осадка в раннем диагенезе. Считается, что источником алюмо-кремниевого материала, необходимого для построения решетки цеолитов, служили гели, поступавшие с суши, или обломочное вещество самого осадка. Ионы Са, Na, К и др. заимствовались из водной среды. Ряд исследователей указывает, что эти процессы происходили в лагунной обстановке, где соленость воды и концентрации отдельных ионов существенно отличались от таковых в морском бассейне. В последнее время появился ряд работ, где образование цеолитов связывается с эпигенетическими изменениями пород (<sup>3, 8</sup>).

Приведенная характеристика процессов формирования ломонтитового цемента песчано-гравийных с несомненностью указывает на их эпигенетический характер. При этом образование ломонтита за счет биотита происходит стадально с появлением на ранних этапах смешанно-слоистых глинистых минералов и монтмориллонита и последующим переходом последнего в цеолит.

Об образовании цеолитов за счет глинистых минералов известно в геологической литературе (<sup>7, 9, 10</sup>). Однако все они в той или иной степени связывают этот процесс с гидротермальными низкотемпературными условиями. Существуют данные о возможности обратного процесса — переходе цеолитов в глинистые минералы (<sup>5</sup>).

Имеющиеся в настоящее время геологические наблюдения и материалы по синтезу цеолитов показывают, что они образуются и устойчивы лишь в сильно щелочных условиях — при pH 9—11. Глинистые минералы образуются в менее щелочной обстановке — магнезиально-железистые хлориты при pH 8 и выше, монтмориллонит при pH 7—9, каолинит в кислой среде, pH < 7. Можно предположить, что наблюдаемое преобразование биотитового материала в цеолит происходит в специфических химических условиях при высоких значениях pH среды. Последующее разложение цеолита и переход его в каолинит обусловлены резким изменением химической обстановки существования пород и появлением кислой среды.

При изучении гидрохимии подземных вод, насыщающих юрскую угленосную толщу в этом районе, было установлено, что в зоне цеолитового цемента и в частях разреза, где происходит преобразование биотита в цеолит (интервал глубин 80—300 м ниже современной поверхности), в прослоях песчаников и гравеллитов развиты пресные гидрокарбонатно-натриевые (содовые) воды, содержащие в своем составе ионы Са, Mg и Cl.

Измеренные значения их pH не превышают 7,5—7,8, однако присутствие в составе воды в заметном количестве иона  $\text{CO}_3^{2-}$  (до 50 мг/л) позволяет предполагать наличие и более высоких величин: pH 8—9. В более глубоких частях разреза породы юры содержат хлоридно-натриевые, слабо сульфатные воды. Их минерализация колеблется от долей грамма до 19—20 г на литр. Ряд данных указывает на их кислую реакцию.

Появление в составе угленосной толщи хлоридно-натриевых вод объясняется подтоком их из нижележащих соленосных отложений Cm (<sup>2</sup>). Возникновение гидрокарбонатно-натриевых вод не выявлено до конца. Е. В. Пиннекер связывает образование этого типа вод со специфическими гидрохимическими условиями соответствующих частей разреза и закрытостью гидрогеологической структуры (<sup>4</sup>). Граница раздела обоих типов воды достаточно близка к границе, разделяющей зону цеолитового цемента и лежащие



Рис. 1. Пора, выполненная монокристаллическим цеолитом (ц). По периферии обломочных зерен (оз) видна пленочка хлорита (х). 300 $\times$ . Ник. ||

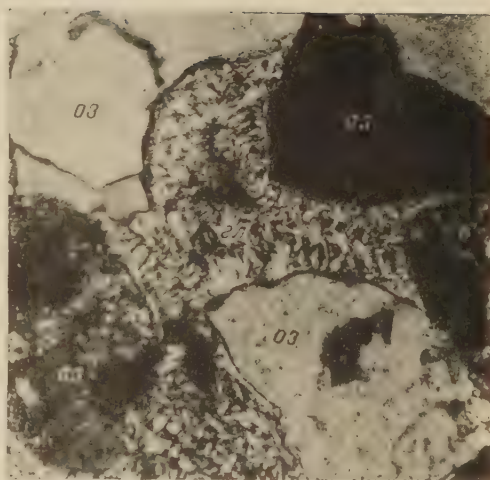


Рис. 2. Глинистое вещество сложного состава (гл) в поре — начальные этапы перекристаллизации биотитового материала. 150 $\times$ . Ник.  $\nabla$

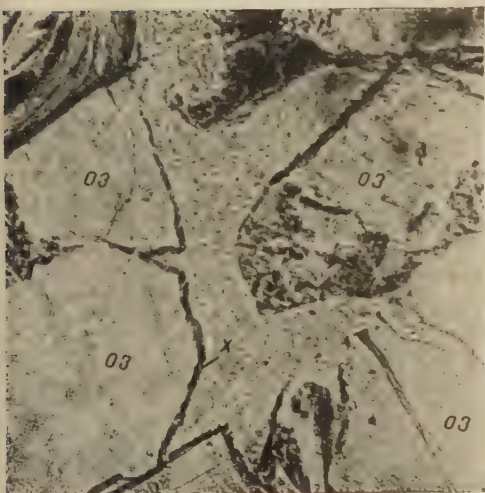


Рис. 3. Тонкодисперсный цеолитовый материал в поре между обломочными зернами (оз). Видна пленочка хлорита (х) в периферии поры. 150 $\times$ . Ник. ||



Рис. 4. Монокристаллическое выделение цеолита в центре поры, окаймленное глинистым материалом крустификационного строения (гл) и пленочкой хлорита (х). 300 $\times$ . Ник. ||





ниже участки толщи, где происходит разложение цеолита и образование каолинита.

В свете всего изложенного наиболее вероятно, что образование цеолитового цемента в составе песчано-гравийных угленосной толщи описываемой территории обусловлено появлением в разрезе в силу тех или иных причин высокощелочных гидрокарбонатно-натриевых (содовых) вод. В этой обстановке в поровых пространствах песчаников и гравелитов происходило интенсивное изменение биотитового и гидробиотитового материала с образованием за счет  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$ , входящих в решетку слюды, цеолитов (ломонтита, томсонита). Са и Na, необходимые для формирования этих минералов, могли заимствоваться из самой подземной воды. За счет Mg и Fe, входящих в состав биотита, и части  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$  формировался хлорит; некоторые количества Fe, а также Ti образовывали выделения лимонита, пирита, минералов. двуокиси Ti. Совместное возникновение хлорита и цеолитов связано, по-видимому, в значительной степени с близостью химических условий, необходимых для их образования. Это предположение подтверждается большим числом работ различных исследователей, установивших совместное нахождение в осадочных породах новообразованных цеолитов и хлорита.

В тех случаях, когда породы с цеолитовым цементом попадают в части разреза, где развиты кислые хлоридно-натровые, слабосульфатные воды, происходит разложение цеолита и хлорита с образованием за их счет каолинита.

Геологический институт  
Академии наук СССР

Поступило  
27 VII 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. И. Винчелл, Оптическая минералогия, ИЛ, 1953. <sup>2</sup> И. К. Зайцев, Сов. геол., № 10 (1958). <sup>3</sup> Н. В. Костылева, Изв. Днепропетровск. горн. инст. 1957. <sup>4</sup> Е. В. Пиннекер, Материалы к Конфер. мл. научн. сотр. Вост.-Сиб. фил. АН СССР, Иркутск, 1958. <sup>5</sup> М. Н. Шкабара, ДАН, 60, № 1 (1948). <sup>6</sup> D. S. Coombs, A. J. Ellis et al., Geochim. et Cosmochim. Acta, 17, № 1—2 (1959). <sup>7</sup> W. D. Foster, F. L. Feicht, Am. Mineralogist, 31, 357 (1946). <sup>8</sup> F. Joulia, M. Bonifas, Bull. Surv. carte geol. Alsace of Lorraine, 11, № 2 (1958). <sup>9</sup> A. Steiner, Econ. Geol., 48, № 1 (1953). <sup>10</sup> E. Szadeczy-Kardoss, J. Erdeli, Föld. közl., 87, № 3, 302 (1957)

В. Я. ПОСЫЛЬНЫЙ

# ИЗМЕНЕНИЕ УДЕЛЬНОГО ВЕСА УГЛЕЙ В ПРОЦЕССЕ МЕТАМОРФИЗМА

(Представлено академиком А. Л. Яншиным 27 VI 1960)

В результате работ последних лет (<sup>1,13,16,17</sup>) не подтвердилось широко распространенное мнение о непрерывном росте удельного веса углей с повышением степени метаморфизма.

Исследование зависимости удельного веса органической массы углей от степени метаморфизма выполнено и автором на материале третичных углей Сахалина, мало различающихся по вещественному составу. Это главным образом клареновые угли с содержанием микрокомпонентов группы витрена более 90% (<sup>2</sup>).

Химические и физические свойства углей исследованы химической лабораторией треста «Сахалинуглегеология»; удельный вес определен стандартным пикнометрическим методом по ГОСТ 2160-49 с использованием воды в качестве пикнометрической жидкости. Полученные значения исправлялись на содержание золы по эмпирической формуле Л. Фермора (на каждый процент золы удельный вес уменьшен на 0,01), применимость которой к сахалинским углям показана автором (<sup>11</sup>). Число использованных анализов превышает 2 тыс.; ими охвачены угли всех более или менее изученных месторождений.

Средние значения удельных весов и содержания углерода для углей Сахалина приводятся на рис. 1, где для сравнения дана также кривая, полученная А. Т. Донабедовым (<sup>3</sup>) при исследовании углей Донбасса. Из рассмотрения рисунка следует, что минимальный удельный вес оказывается в области углей средних стадий метаморфизма, чем подтверждаются ранее выполненные исследования (<sup>1,16,17</sup>).

Еще более высоким, чем у бурых углей, оказывается удельный вес торфа. Колебание этого показателя от 1,38 до 1,56 С. А. Сидякин (<sup>12</sup>) ставит в зависимость от степени разложения. Последняя определяет и естественную влажность (<sup>15</sup>):

Повышение удельного веса с ростом степени метаморфизма выше стадии газowo-жирных углей (правая ветвь кривой на рис. 1) специального объяс-

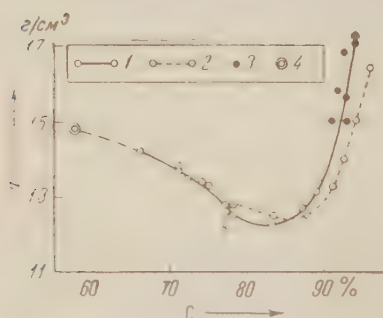


Рис. 1. Зависимость удельного веса сухого беззольного угля от степени метаморфизма. 1 — угли Сахалина; 2 — угли Донбасса по А. Т. Донабедову; 3 — точки, соответствующие углям из зон контактового метаморфизма; 4 — торф со средними значениями удельного веса сухой беззольной массы 1,48 и содержанием углерода на горючую массу 58% (по С. А. Сидякину и Г. Ф. Кнорре)

Естественная влажность, %	94,2	94,0	93,0	91,3	90,8	89,9
Степень разложения, %	5	10	20	40	50	60
Удельный вес сухого беззольного торфа	1,56	1,54	1,51	1,45	1,42	1,38

Повышение удельного веса с ростом степени метаморфизма выше стадии газowo-жирных углей (правая ветвь кривой на рис. 1) специального объяс-

нения не требует. Левая же, восходящая, ветвь нуждается в более детальном рассмотрении.

Рост значений удельного веса со снижением степени метаморфизма от углей средних стадий находит объяснение лишь с позиций химии высокодисперсных и высокомолекулярных веществ. Взгляд на уголь как на коллоидное вещество настолько широко распространен и доказан таким количеством экспериментальных работ, что это дало возможность Г. Л. Стадникову<sup>(14)</sup> сказать, что в коллоидной природе главной массы органических соединений никто никогда не сомневался. Но если коллоидная природа угля сомнений не вызывает, то о характере угля как коллоида, в частности об отношении его к воде, высказываются противоречивые мнения.

А. В. Думанский<sup>(4)</sup>, рассматривая гидрофильность торфов, относит уголь к гидрофобным коллоидам. О гидрофобности углей говорит и Г. Л. Стадников<sup>(14)</sup>. По представлениям же Л. Л. Нестеренко<sup>(8)</sup>, высокомолекулярные вещества, образующие группу витрена, представлены гидрофильными коллоидами. Гидрофильность их снижается с ростом степени метаморфизма. На гидрофильность торфов и углей имеются прямые указания и у Г. Ф. Кнорре<sup>(5)</sup>, который считает, что среди органических коллоидов наибольшей адсорбционной способностью обладают гумусовые вещества, особенно гуминовые кислоты на бурогольной стадии. С дальнейшим повышением степени углефикации способность к адсорбции из-за «старения» коллоидов падает. Об увеличении адсорбционной способности угля со снижением степени углефикации свидетельствуют и другие работы<sup>(7, 9, 10)</sup>.

А. В. Лыков<sup>(7)</sup>, исследуя подмосковные угли, нашел, что при снижении влажности приблизительно до 20% начинается усадка угля. Полная ее величина достигает 5—7%. Это явление широко известно и в практике. Оно выражается в самопроизвольном измельчении низкометаморфизованных углей при хранении из-за потери воды<sup>(6)</sup>.

Гораздо шире исследовано свойство углей выделять теплоту при увлажнении, причем установлено, что чем ниже степень углефикации, тем больше выделяется теплоты. Известно, что выделение теплоты при поглощении жидкости тесно связано с контракцией (сжатием) образующейся коллоидной системы<sup>(4, 7)</sup>. Обычно наблюдается, что чем больше выделяется теплот, тем больше контракция системы. Следовательно, чем ниже степень углефикации, тем большее количество воды связывается адсорбционно (или гидратационно) и тем большей будет величина контракции системы.

С этих позиций необходимо рассмотреть методику определения удельного веса по ГОСТ 2160-49.

В основе стандартного пикнометрического метода определения удельного веса лежит известный закон Архимеда. Применимость этого метода к углям основана на следующих недостаточно исследованных теоретических предпосылках.

1. Уголь является твердым телом, не изменяющим своих свойств в пикнометрической жидкости (воде).

2. Вода образует с углем, как твердым телом, механическую смесь.

На этих теоретических предпосылках и законе Архимеда построена и расчетная формула, применимая для определения удельного веса всех твердых тел пикнометрическим способом:

$$d^c = \frac{P(100 - W^a) / 100}{P_1 - P_2 + P(100 - W^a) / 100},$$

где  $d^c$  — удельный вес сухого угля,  $P$  — вес навески угля в граммах,  $P_1$  — вес пикнометра с водой в граммах,  $P_2$  — вес пикнометра с водой и углем в граммах,  $W^a$  — влажность угля в процентах.

Из всех величин, входящих в эту формулу, величина  $P_2$  сосредоточивает в себе основные теоретические предпосылки и требует поэтому более внимательного рассмотрения. Если исследуемое вещество и вода образуют



механическую смесь, когда контракция незначительна, то такой характер связи вещества и воды не влияет на величину  $P_2$ ; формула в целом верно отражает как закон, лежащий в ее основе, так и теоретические предпосылки.

Количество воды в угле, на которое вводится поправка в расчетную формулу, определяется высушиванием угля до постоянного веса при  $105^\circ$ . Считается, что вся эта вода образует с углем механическую смесь. Однако это не так. Значительное выделение теплоты высушенным углем при его последующем увлажнении говорит о том, что часть воды, удаляемой высушиванием, имеет более прочную физико-химическую связь.

Исходя из изложенного выше, можно с полным основанием считать, что при погружении исследуемого угля в воду в пикнометре образуется более сложная система, чем простая механическая смесь, а именно коллоидная система уголь + вода находящаяся в механической связи с водой. Следовательно, часть воды из объема пикнометра уводится углем в качестве дисперсионной среды и подвергается контракции. Поэтому величина  $P_2$  в ходе опыта получается завышенной на величину контракции коллоидной системы уголь + вода. А так как  $P_2$  входит в знаменатель расчетной формулы как отрицательная величина, то отсюда следует: чем больше неучитываемая формулой величина контракции, тем больше завышается  $P_2$ , тем меньшим оказывается знаменатель и более высоким значение удельного веса.

Отсюда становится ясным, что менее углефицированное органическое вещество имеет завышенное значение «истинного» удельного веса. В снижении гидрофильности находит свое объяснение и уменьшение удельного веса торфа с ростом степени разложениости.

Для получения действительного удельного веса в расчетную формулу ГОСТ 2160-49 необходимо вводить поправку на контракцию.

Так как  $P_2$  завышается на величину контракции, необходимо уменьшить его на эту величину  $\Delta V$  (в миллилитрах на 1 г сухого угля или торфа).

Тогда поправка на всю навеску  $P$  будет равна  $\Delta V P \frac{100 - W^a}{100}$ , а расчетная формула примет вид

$$d_{\kappa}^c = \frac{P (100 - W^a) / 100}{P_1 - \left( P_2 - \Delta V P \frac{100 - W^a}{100} \right) + P \frac{100 - W^a}{100}},$$

или

$$d_{\kappa}^c = \frac{P (100 - W^a) / 100}{P_1 - P_2 + P \frac{100 - W^a}{100} (1 + \Delta V)},$$

где  $d_{\kappa}^c$  — удельный вес сухого угля или торфа, рассчитываемый с учетом контракции,  $\Delta V$  — контракция коллоидной системы «уголь + вода» в миллилитрах на 1 г сухого угля (торфа), а значения  $P$ ,  $P_1$ ,  $P_2$  и  $W^a$  приводились выше.

В случае  $\Delta V = 0$ , т. е. когда контракции не происходит или она очень мала, формула принимает вид расчетной формулы ГОСТ 2160-49. А так как  $\Delta V$  увеличивается к низкометаморфизованным углям и торфу, то и удельный вес в этом направлении при введении поправки в расчетную формулу будет уменьшаться.

Лиофильностью угля в широком смысле слова объясняется наличие минимума удельного веса на средних стадиях метаморфизма при исследованиях не только в воде, но и в других жидкостях, таких, как, например, смесь бензола и четыреххлористого углерода и др.

Итак, удельный вес низкометаморфизованных углей, определенный по ГОСТ 2160-49, — величина условная, ибо при ее определении не учитывается влияние контракции коллоидной системы уголь + вода. Ценное значение этой величины состоит в том, что она отражает степень углефикации гумусовых углей низших стадий, очень чутко реагируя на изменение свойств

коллоидной массы. В частности, эта величина является дополнительным критерием для разделения буроугольной и каменноугольной стадий. Для углей Сахалина эта граница определяется величиной 1,30. Более «тяжелые» угли при  $S_g$  менее 80% относятся к бурым, а более «легкие» — к каменным.

С учетом других показателей по значению пикнометрического удельного веса можно сравнивать между собой бурые угли, причем более «тяжелые» оказываются менее углефицированными.

Наконец, необходимо отметить, что метод определения удельного веса угля, как высокодисперсного (коллоидного) вещества, заслуживает особого внимания и требует своей разработки, так же как и метод определения величины контракции коллоидной системы уголь + вода.

Шахтинский научно-исследовательский и  
проектно-конструкторский угольный институт

Поступило  
12 VI 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> И. И. Аммосов, Сборн. Химия и генезис твердых горючих ископаемых, Изд. АН СССР, 1953. <sup>2</sup> И. И. Аммосов, Характерные особенности типичных углей Востока и Севера СССР, Изд. АН СССР, 1953. <sup>3</sup> А. Т. Донабедов, Сов. геол., № 7 (1940). <sup>4</sup> А. В. Думанский, Лиофильность коллоидных систем, Воронеж, 1940. <sup>5</sup> Г. Ф. Кнорре, Топочные процессы, М.—Л., 1951. <sup>6</sup> С. П. Лукьянов, К. Я. Полибанов, Длительное хранение углей, М., 1957. <sup>7</sup> А. В. Лыков, Теория сушки, М.—Л., 1950. <sup>8</sup> Л. Л. Нестеренко, Сборн. Химия и генезис твердых горючих ископаемых, Изд. АН СССР, 1953. <sup>9</sup> Б. П. Пентегов, Тр. Дальневосточн. гос. ун-в., сер. 7, № 12 (1929). <sup>10</sup> Б. П. Пентегов, Р. Н. Нянкoвская, Тр. Дальневосточн. гос. ун-в., сер. 7, № 6 (1927). <sup>11</sup> В. Я. Посыльный, Информ. бюлл. тр. Сахалинуглегеология, № 1 (10) (1958). <sup>12</sup> С. А. Сидякин, Сушка и уборка кускового торфа, М.—Л., 1948. <sup>13</sup> В. И. Скок, ДАН, 107, № 3 (1956). <sup>14</sup> Г. Л. Стадников, Физические методы в исследовании углей, Изд. АН СССР, 1957. <sup>15</sup> С. Н. Тюремно, Торфяные месторождения и их разведка, М.—Л., 1949. <sup>16</sup> R. E. Franklin, Fuel, 27, 146 (1948). <sup>17</sup> L. Horton, Fuel, 31, 341 (1952).

Т. Т. КЛУБОВА

## О ГЕНЕЗИСЕ МЕЛОВЫХ ГЛИН ЗАПАДНО-СИБИРСКОЙ НИЗМЕННОСТИ

(Представлено академиком Н. М. Страховым 15 VIII 1960)

В течение последних пяти лет автором проводилось литолого-минералогическое исследование глинистых пород меловой системы Западно-Сибирской низменности по образцам керна из Березовской, Ханты-Мансийской и Омской опорных скважин.

Детальное изучение минерального состава этих глин, при котором большое внимание уделялось новообразованным глинистым минералам, позволило автору сделать вывод о преимущественно обломочном происхождении глинистых минералов в исследованных глинах. Минеральные новообразования в глинах имеют настолько узко локальное распространение, что они не могут привести к полному исчезновению черт материнских пород, давших материал для образования глинистых пород.

Минеральный состав глинистых пород из Березовской, Ханты-Мансийской и Омской опорных скважин, расположенных на значительных расстояниях друг от друга, оказался одинаковым. Основным порообразующим компонентом их являются минералы группы гидрослюд. В глинах нижнего мела в качестве постоянной и значительной примеси присутствует каолинит, в глинах верхнего мела — бейделлит.

Гидрослюды в глинах нижнего мела имеют подэлектронным микроскопом преимущественно изометричный габитус, который указывает на обломочный их генезис. Аллотигенное происхождение каолинита подтверждается не только его псевдогексагональным с обломанными или размытыми краями габитусом, но и наличием большого количества обломков каолинистых глин в песчано-алевритовых породах из того же стратиграфического интервала, что свидетельствует об интенсивной эрозии коры выветривания в период формирования этих пород. Количество каолинита уменьшается по мере движения вверх по разрезу и уже в глинах альба он едва улавливается. Уменьшение количества каолинита вверх по разрезу может быть объяснено либо незначительным его поступлением в бассейн, либо диагенетической переработкой его в морских условиях. Нам кажется, что связывать исчезновение каолинита в глинах верхних горизонтов нижнего мела с диагенетической переработкой его в данном случае нет оснований, так как в течение всего нижнего мела соленость вод бассейна осадконакопления была несколько ниже нормы <sup>(2)</sup>. По мнению Грима, в условиях опресненных морских бассейнов диагенетическая переработка каолинита идет значительно слабее, чем в нормально-морской среде. Исходя из этого, естественнее было бы ожидать уменьшения количества каолинита в более древних по возрасту горизонтах, так как при равных условиях солености вод бассейна, главная роль должна принадлежать времени соприкосновения глинистых минералов с поровыми растворами.

Приведенные соображения не исключают возможности диагенетических преобразований глинистых минералов, принесенных в бассейн.

При наличии в какой-то части осадка специфических геохимических условий (скопление органического вещества, выделение карбонатов), при которых определенные глинистые минералы (например, гидрослюда) не могут существовать, они растворяются, замещаясь минералами, устойчивыми в этих условиях, однако масштабы преобразований незначительны.



Автором подробно описаны выделения диагенетического каолинита в нижнемеловых глинах из Омской опорной скважины, образовавшегося в результате изменения гидрослюд под действием углекислоты (1).

Гидрослюды в глинах верхнего мела отличаются от гидрослюд из нижнемеловых глин более высокой степенью гидратированности и значительной дисперсностью. Гидратация приводит к снижению показателей преломления, двупреломления и удельного веса гидрослюдистых минералов. Значительная дисперсность гидрослюдистых минералов отражается на характере интерференционных линий гидрослюд, которые отличаются некоторой размытостью и диффузностью. Под электронным микроскопом верхнемеловые гидрослюды имеют вид мелких изометричных пластинок, края которых преимущественно неясные. В пелитовой фракции можно наблюдать листочки гидрослюд, по краям изменяющейся в бейделлит (бейделлитизированные гидрослюды).

Несмотря на то что верхнемеловые гидрослюды более гидратированы и степень дисперсности их частиц выше, чем у гидрослюд из нижнемеловых глин, аллотигенный генезис их не вызывает сомнений.

Помимо гидрослюд в глинах нижнего мела присутствует минерал монтмориллонитовой группы — бейделлит.

Свидетельством того, что этот минерал монтмориллонитовой группы является бейделлитом, служит наличие на порошковых рентгенограммах интерференционной линии 5,01 Å вместо 4,97 Å, линии 4,51 Å вместо 4,44 Å и т. д.

Выше уже отмечалось, что гидрослюды верхнего мела являются сильно гидратированными образованиями. Гидратация гидрослюд приводит к потере ими калия, т. е. к созданию условий для изменения гидрослюд в минералы монтмориллонитовой группы. Данные изучения минерального состава пелитовой фракции верхнемеловых глин также свидетельствуют о том, что происходит изменение гидрослюд в бейделлит.

Теперь остается решить вопрос о том, где происходили эти изменения гидрослюд в бейделлит — в зоне ли выветривания или в зоне осадкообразования в стадию диагенеза.

Процессы диагенеза призваны установить геохимическое равновесие между средой осадкообразования и минеральными компонентами, принесенными в зону осадкообразования. При этом должна происходить замена минералов, неустойчивых в данной геохимической обстановке, на минералы, которые при этих условиях являются наиболее устойчивыми.

Так как условия образования гидрослюд и монтмориллонита очень близки, едва ли будет необходимость в диагенетической замене одного минерала другим в обстановке, в которой они оба устойчивы.

Аллотигенное происхождение бейделлита в глинах верхнего мела подтверждается также постоянным присутствием в этих глинах кристобалита. Ассоциация монтмориллонита с кристобалитом наблюдается почти во всех монтмориллонитовых глинах (огланлинском бентоните, гиляби и др.), образовавшихся на эффузивных породах, пемзе, пепле и др.

Невозможно предположить возникновение кристобалита в процессе диагенеза, так как для его образования нужны высокие температуры (не ниже 300—400°), которые трудно ожидать на этих глубинах.

Таким образом, породообразующие минералы верхнемеловых глин, так же как и глин нижнего мела, обязаны своим образованием не процессам диагенеза, а процессам разрушения соответствующих материнских пород.

Поступило  
8 VIII 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Т. Т. Клубова, ДАН, 134, № 4 (1960). <sup>2</sup> И. А. Юркевич, Фашиально-геохимическая характеристика мезокайнозойских отложений Восточного Зауралья, Изд. АН СССР, 1959.



К. Г. ЩИТКОВ

**ГИСТОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ТКАНЕЙ,  
ОКРУЖАЮЩИХ МЕТАСТАЗЫ ОПУХОЛИ БРОУНА — ПИРС  
В ПЕЧЕНЬ**

(Представлено академиком А. Н. Бакулевым 7 IX 1960)

Согласно одной из существующих концепций, избирательная локализация метастазов в значительной степени определяется какими-то специфическими изменениями химизма в местах реализации трофического рефлекса с первичного опухолевого очага (1-6).

В плане развития и дальнейшего обоснования этой концепции большое значение приобретает изучение изменений химических и физико-химических условий тканевой среды в преметастатический период и установление связи этих изменений с процессами реализации опухолевого роста в метастазах.

На основании биохимических работ известно, что ткань по соседству с опухолью отличается по своей химической и физико-химической характеристике от нормальной ткани и от самой опухоли. Так, ближайшие к опухоли ткани, по сравнению с остальной тканью, содержат повышенное количество молекулярной воды, калия или натрия (в зависимости от вида опухоли), холестерина, аутолитических ферментов, гиалуронидазы и пониженное количество минеральных составных частей и каталазы. Наблюдается сдвиг активной реакции ткани, окружающей опухоль, в кислую сторону (7-10).

Исходя из приведенных биохимических данных, а также на основании того факта, что группы опухолевых клеток можно обнаружить в тканях задолго до возникновения в них метастазов, нужно допустить, что известная роль в возникновении морфологических и гистохимических изменений в преметастатический период может принадлежать и реактивным изменениям тканей в связи с очагами развивающихся метастазов.

С целью преодоления трудностей, связанных с дифференциальной оценкой возникающих в преметастатический период изменений, мы считали необходимым изучить гистотопографию изменений химизма тканей, окружающих метастазы злокачественной опухоли.

Задачей предлагаемой работы являлось — используя морфологические и гистохимические методы исследования — по возможности установить: 1) направление и особенности изменения обмена веществ в клетках и тканях, окружающих метастазы опухоли; 2) зависимость интенсивности химических и физико-химических изменений в этих тканях от размеров метастаза и его морфологических особенностей; 3) существование определенного радиального градиента в гистотопографии изменений тканевого химизма вокруг опухолевого очага.

В качестве соответствующей модели для гистохимического исследования были использованы метастазы в ткань печени от 32 кроликов с эпителиомой Броуна—Пирс, привитой интертестиккулярно или в стенку желудка. Метастазы брались у животных, забиваемых в промежутке между 10 и 30 днем после прививки. При проведении некоторых гистохимических окрасок дополнительно использовались метастазы в ткани почек. Всего изучено около 100 метастазов. Материал фиксировали в 10% нейтральном формалине, Ценкер-формоле, по Шабдашу, 96° спиртом и в жидкости Карнуа. Окраска и специфические реакции были проведены на рибо- и дезоксирибонуклеиновую кислоты, гликоген, глютацион и липиды.

Морфологическое изучение метастазов опухоли Броуна—Пирс в печени показало, что от окружающих тканей они, как правило, отграничены



кольцевой зоной тканей (к. з. т.), состоящей из 5—8 и более рядов уплощенных, деформированных, вытянутых печеночных клеток. К. з. т. характеризуется нарушением радиальности в расположении печеночных клеток и балочности структуры печени; в пределах этой зоны наблюдается отек тканей, сопровождающийся расширением пространств Диссе с диапедезом в последние эритроциты. По окружности метастазов опухоли Броуна—Пирса в печень наблюдается различной степени выраженности реактивная инфильтрация (лимфоциты, моноциты, макрофаги, плазматические клетки и нейтрофилы), в самом метастазе лимфоидные скопления образуются вокруг очаговых некрозов опухолевой ткани.

Рибо- и дезоксирибонуклеиновая кислоты. Количество содержащейся в клетках РНК является показателем интенсивности белкового синтеза, следовательно и уровня общей жизнедеятельности клеток (<sup>11-13</sup>). По препаратам, окрашенным метиловым зеленым и пиронином (азур II-эозином), можно судить о неодинаковой потенции к росту клеток различных участков метастаза. Наиболее высокую степень базофилии показывают опухолевые клетки на участках прорастания ими окружающих тканей, и вообще в периферических, интенсивно растущих частях метастазов, что особенно выражено в крупных метастазах, большую часть которых занимает зона некроза.

Окружающая метастаз ткань печени, включающая до 20 рядов печеночных клеток, на отдельных участках окружности метастаза окрашивается пиронином слабее, чем контроль, и, что особенно важно, слабее, чем ткань, расположенная вне пределов этой зоны. Напротив, клетки, непосредственно прилежащие к метастазу по его окружности (к. з. т.), по сравнению с остальной паренхимой показывают более высокую степень базофилии. Описанные вариации в интенсивности окраски клеток печени, расположенных вблизи от метастаза, могут быть и не выраженными или выраженными лишь в очень слабой степени. Определенной зависимости между наличием указанных вариаций и состоянием соответствующих участков метастазов установить не удалось.

Отчетливого изменения количества ДНК в окружающих метастазы клетках печени отметить не удалось. В клетках к. з. т. увеличивается по сравнению с нормой количество двуядерных печеночных клеток. Двуядерность является одним из показателей морфологической и биохимической перестройки печеночной паренхимы и свидетельствует о раздраженном состоянии ее клеток. Количество двуядерных печеночных клеток возрастает при ряде патологических состояний организма, в частности в процессе индукции гепатомы с помощью ортоаминоазотолуола (<sup>14</sup>) и в процессе морфологической и биохимической перестройки печени у животных с привитыми злокачественными опухолями (неопубликованные данные).

Г л ю т а ц и о н (сульфгидрильные группы) и а с к о р б и н о в а я кислота. В клетках глутатион выявляется в виде зерен и гранул, имеющих интенсивно синий цвет и в виде диффузной зернистости (метод Шевремона и Фредерика). В клетках к. з. т., на отдельных участках окружности метастазов, наблюдается заметное уменьшение количества глутатиона по сравнению с клетками остальной ткани печени и с контролем; можно говорить о наличии определенного градиента в изменении содержания глутатиона в окружающей метастазы паренхиме печени. При изучении метастазов в ткань почки выявилась обратная картина: клетки, прилежащие к метастазам, показывают значительно более интенсивную реакцию на глутатион по сравнению с остальной тканью. И в том и в другом случаях наблюдается чрезвычайно низкое содержание глутатиона в опухолевых клетках, что находится в соответствии с данными биохимических (<sup>15</sup>) и гистохимических (<sup>16</sup>) работ. В метастазах глутатион выявляется в виде мелкой зернистости в опухолевых клетках, прилежащих к к. з. т., и в элементах стромы. Наличия какой-либо связи между размерами метастаза и характером изменений в содержании глутатиона в клетках паренхимы печени не обнаружено.

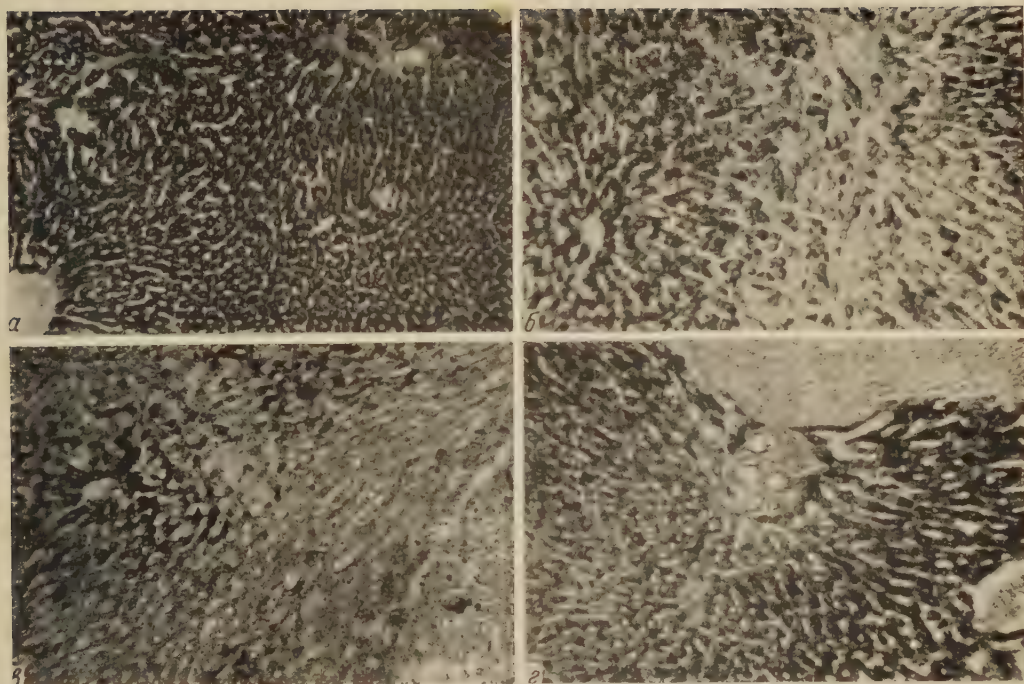


Рис. 1. Содержание гликогена в клетках печени кролика. *а* — контрольные животные; *б* — животные с обширным поражением метастазами внутренних органов за исключением печени, 21 день опыта; *в* — животные с метастазами печени, 10 день опыта, видно резкое падение количества гликогена в паренхиме; *г* — животные, которым опухолевый материал был привит непосредственно в ткань печени, 10 день опыта





Гликоген. У здоровых животных клетки печени чрезвычайно богаты гликогеном (рис. 1а). При прививке опухоли Броуна — Пирс в яичко — с образованием больших опухолевых масс в брюшной полости с поражением метастазами почек, сальника, брыжейки, серозы тонких и толстых кишок, диафрагмы, но не печени — в клетках последней несколько уменьшается количество гликогена (рис. 1б). В опытах с прививкой опухолевого материала в стенку желудка при образовании в ней крупных опухолевых узлов (до 1,5 см в диаметре), — но также в отсутствие метастазов в печени — мы не могли обнаружить отчетливого снижения гликогена в печеночных клетках. Вместе с тем при образовании в печени даже одиночных мелких метастазов (диаметром до 1 мм), вне зависимости от срока, прошедшего с момента прививки опухолевого материала и локализации первичного опухолевого очага, происходит серьезное изменение углеводного обмена. Это изменение выражается в более или менее полном исчезновении гликогена из клеток тех долек печени, в которых наблюдается образование метастаза. Гликоген обнаруживается лишь в отдельных клетках и комплексах клеток, расположенных вокруг центральной вены; в остальных клетках дольки гликоген выявляется лишь в виде отдельных мелких слабоокрашенных зерен. Клетки многих долек, особенно при наличии в ткани крупных метастазов, дают отрицательную реакцию на гликоген (рис. 1в). Описанная картина наблюдается в дольках печени как прилежащих к метастазу, так и расположенных на расстоянии, превышающем в сотни раз его диаметр. Сравнительное однообразие картины обеднения ткани печени гликогеном не позволяет говорить о наличии радиального градиента в изменении его содержания в клетках печени, окружающих метастазы.

Явление исчезновения гликогена из печени, имеющей метастазы, интересно сопоставить с тем, что наблюдается у подопытных животных при прививке опухоли Броуна — Пирс непосредственно в ткань печени. В печени развивается крупный опухолевый узел; количество гликогена в окружающей его печеночной паренхиме незначительно снижается по сравнению с нормой (рис. 1г). Это уменьшение количества гликогена наблюдается преимущественно в клетках периферических частей печеночных долек.

Исходя из приведенных выше дополнительных данных по содержанию гликогена в клетках печени, не имеющей метастазов, резкое падение количества гликогена в печени при их образовании можно было бы объяснить нарушением гликогенообразовательной функции печени или усилением расходования гликогена под влиянием очага опухолевого роста (метастаза). Однако отсутствие радиального градиента в изменении содержания гликогена в паренхиме печени, окружающей метастазы, и данные, полученные в опытах по прививке опухоли Броуна — Пирс непосредственно в ткань печени, делают высказанное объяснение мало вероятным.

Мы считаем возможным принять следующую рабочую гипотезу. Резкое падение количества гликогена в печени при образовании в ней метастазов стоит в связи с перестройкой обмена организма с привитой злокачественной опухолью, и в частности его углеводного обмена; эта перестройка захватывает также печень и обуславливает возникновение и рост метастазов в ней. Таким образом, резкое падение количества гликогена в печени при образовании в ней метастазов является одним из проявлений этой специфической перестройки химизма печеночной ткани.

Л и п и ды. В процессе развития опухоли Броуна — Пирс, привитой интертестиккулярно или же в стенку желудка, наблюдаются признаки мелкокапельного ожирения клеток печени. Это явление отмечено как при метастазах, так и при их отсутствии. Образование метастазов в ткани печени, сопровождающееся почти полным исчезновением гликогена из клеток периферических частей печеночных долек, не ведет к накоплению жира в соответствующих клетках. Наоборот, накопление жира наблюдается преимущественно в клетках центральных частей дольки, что находится в противоречии с данными, согласно которым направления процессов накопления и

расходования гликогена и жира в клетках печеночной дольки диаметрально противоположны (<sup>17</sup>). В случае крупных метастазов, большая часть которых занята некротической зоной, наблюдается жировая инфильтрация 5—8 рядов печеночных клеток, прилежащих к окружности метастаза на отдельных участках к. з. т. Вокруг мелких метастазов жировая инфильтрация, как правило, отсутствует или выражена лишь на отдельных участках прилежащей к ним ткани. В состоянии жировой инфильтрации находятся также купферовские клетки к. з. т.

Суммируя изложенное выше, можно все изменения морфологии и химизма в тканях, окружающих метастазы, условно свести: 1) к изменениям, возникающим вследствие механических причин, в результате сдавливания клеток органа при преимущественно экспансивном росте метастаза (нарушение балочной структуры печени, деформация и атрофия печеночных клеток, расширение пространств Диссе); 2) к изменениям, связанным с токсическими влияниями метастаза (жировая инфильтрация печеночных клеток, появление лимфоидных скоплений); 3) к изменениям, относимым к категории общесистемных нарушений метаболизма (мелкокапельное ожирение клеток печени, увеличение числа двуядерных клеток, резкое падение количества гликогена); 4) к изменениям реактивным, отражающим противодействие организма опухолевому росту метастаза (лимфоидные скопления, фибропластическая реакция).

Таким образом, в основе группировки наблюдаемых изменений лежит различие в тех формах влияния, какие растущий метастаз оказывает на клетки окружающих его тканей, интенсивность и характер той перестройки, которая совершается в организме с привитой злокачественной опухолью. Наличие определенного убывающего радиального градиента морфологических и гистохимических изменений для большинства изученных ингредиентов установить не удалось. Характер и интенсивность изменений не стоит в прямой зависимости от размеров метастаза и в известной степени определяется наличием и размерами некротической зоны.

Изменения, наблюдаемые в клетках паренхимы органа, окружающих метастазы опухоли Броуна—Пирс, свидетельствуют о нарушении белкового, углеводного и жирового обменов. Изменения морфологии и химизма особенно значительны в клетках непосредственно прилежащей к метастазу кольцевой зоны тканей, по-видимому, захватывая не только печеночные клетки, но и все элементы стромы. В связи с этим может быть поставлен вопрос о том, в какой мере проявления резистентности органа (организма) по отношению к опухолевой ткани — в форме специфической и неспецифической клеточной и тканевой реакций — будут зависеть от условий, создающихся в тканях в процессе развития имплантата злокачественных клеток.

Государственный научно-исследовательский  
онкологический институт им. П. А. Герцена

Поступило  
1 IX 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. А. Соловьев, Арх. биол. наук, **45**, в. 2, 139 (1937). <sup>2</sup> А. Д. Сперанский, Арх. биол. наук, **48**, в. 1—2, 128 (1937). <sup>3</sup> С. И. Лебединская, Арх. биол. наук, **51**, в. 3, 169 (1938). <sup>4</sup> В. Н. Попов, Тр. I съезда онкол. УССР, М.—Л., 1940. <sup>5</sup> И. П. Терещенко, Роль добавочных раздражений в метастазировании переносимой опухоли кролика, Канд. диссертация, М., 1951. <sup>6</sup> Р. Е. Кавецкий и др., Опухолевый процесс и нервная система, Киев, 1958. <sup>7</sup> Н. В. Окунев, Сборн., посвящен. 25-летию научн. деят. проф. Н. Н. Аничкова, М.—Л., 1935. <sup>8</sup> F. Kobliha, Zs. Krebsforsch., **32**, 544 (1930). <sup>9</sup> F. Burghelm, W. Joell, Klin. Wochenschr., № 9 (1931). <sup>10</sup> И. А. Аксамитная, Сборн., посвящен. 10-летию Ленингр. онкол. инст., Л., 1938. <sup>11</sup> Ж. Браше, Сборн. Нуклеиновые кислоты, ИЛ, 1957. <sup>12</sup> Д. Е. Альперн, Воспаление, М., 1959. <sup>13</sup> Б. В. Кедровский, Цитология белковых синтезов в животной клетке, М., 1959. <sup>14</sup> Е. А. Кочарова, Вопр. онкол., в. 6, 113 (1953). <sup>15</sup> Дж. Гринштейн, Биохимия рака, ИЛ, 1951. <sup>16</sup> С. С. Касабян, Арх. патол., **7**, 32 (1959). <sup>17</sup> А. Д. Смирнов, В кн. Координац. совещ. по проблеме «Узловые вопросы цитологии» (12—17 X 1959), Тез. докл., 1959.



В. Г. ПЛАКУНОВА

# О ВОЗМОЖНОСТИ РЕГУЛИРОВАНИЯ pH СРЕДЫ ПО ХОДУ РАЗВИТИЯ МИКРООРГАНИЗМОВ С ПОМОЩЬЮ ИОНООБМЕННЫХ СМОЛ

(Представлено академиком В. Н. Шапошниковым 10 V 1960)

Одним из важных для развития микроорганизмов факторов, часто лимитирующих их рост, является pH среды. Развитие в неблагоприятных условиях pH затрудняет изучение обмена веществ у микроорганизмов. Так, например, изучение использования органических кислот актиномицетами - продуцентами тетрациклинов весьма затруднено ввиду неблагоприятного pH, создающегося вскоре после начала развития (<sup>1</sup>).

Применяемые при культивировании микроорганизмов методы регулирования pH среды с помощью мела и различных буферов обладают рядом недостатков, связанных с вовлечением этих соединений в обмен веществ, взаимодействием их с продуктами обмена или созданием высоких осмотических давлений. Кроме того, буферная емкость указанных веществ невелика, а пределы возможности регулирования pH ограничены.

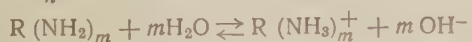
Предлагаемый нами метод регулирования pH с помощью ионообменных смол лишен этих недостатков и может быть применен в огромном большинстве случаев. Разнообразие ионообменных смол позволяет выбрать наиболее подходящую из них для каждого конкретного случая.

Ионообменные смолы являются высокомолекулярными, нерастворимыми в воде и большинстве растворителей органическими соединениями: кислотами или основаниями.

В смолах-кислотах (катионитах) имеются кислые группы: карбоксильные, фенольные или сульфогруппы, способные давать соли с катионами. В смолах-основаниях (анионитах) имеются основные группы — обычно аминные, способные давать соли с анионами. Поэтому для ионообменных смол можно написать уравнения диссоциации:



для катионитов,



для анионитов.

Известно, что кривые титрования ионообменных смол аналогичны кривым титрования кислот и оснований. Из кривых рис. 1 видно, что на определенных участках (ab и a'b') pH почти не зависит от количества прибавляемой кислоты (щелочи). Этот факт и может быть использован для регуляции pH.

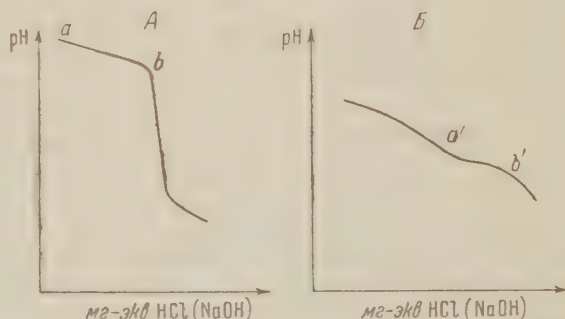


Рис. 1. Кривые титрования: А — сильный катионит (анионит), Б — слабый катионит (анионит)



Ионообменные смолы можно использовать, с одной стороны, для точного поддержания рН на заданном уровне при развитии микроорганизма, с другой стороны, для установления необходимого, заранее рассчитанного характера изменения рН в ходе культивирования.

В зависимости от тенденции данного микроорганизма подкислять или подщелачивать среду следует использовать катионит или анионит.

Очевидно, что для создания высоких (выше 9) или низких (ниже 3) рН следует применять, соответственно, сильный анионит или сильный катионит.

Однако для большинства микроорганизмов оптимальными являются рН, близкие к 7, поддержание которых достигается применением слабых ионитов. Поэтому мы остановимся подробнее на теории применения ионитов именно этого типа.

Разберем способ расчета количества смолы, необходимого для регулирования рН, исходя из рис. 2, где приведена кривая титрования анионита, дающего начальное значение рН в основной, т. е. ОН-форме, около 8. Допустим, что начальное значение рН среды должно быть равно 6. Тогда смолу частично нужно перевести в солевую форму добавлением 3 мг-экв кислоты на 1 г смолы. Допустим, далее, что в результате жизнедеятельности микроорганизма образуется 0,03 моля одноосновной кислоты на 100 мл среды, а конечное рН не должно быть ниже 4. Как видно

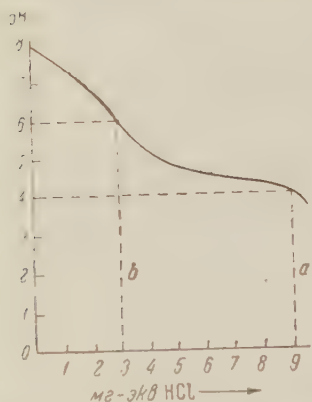


Рис. 2. Кривая титрования анионита

из графика, каждый грамм смолы может нейтрализовать  $9 - 3 = 6$  мг-экв кислоты, т. е. 0,006 моля одноосновной кислоты. Для нейтрализации всей образующейся кислоты потребуются  $0,03 : 0,006 = 5$  г смолы на 100 мл среды\*. В общем виде формула будет выглядеть следующим образом:

$$K = \frac{M}{0,001(a-b)},$$

где  $K$  — количество смолы (в г);  $M$  — общее количество кислоты (основания), которое нужно нейтрализовать (в молях);  $a$  — количество HCl(NaOH), соответствующее нужному конечному рН (в мг-экв на 1 г смолы);  $b$  — количество HCl(NaOH), соответствующее нужному начальному рН (в мг-экв на 1 г смолы), причем  $a$  и  $b$  находятся из соответствующей кривой титрования,  $M$  — рассчитывается.

Угол наклона участков кривых  $ab$  и  $a'b'$  (рис. 1) у различных смол различен. Чем точнее нужно поддерживать рН, тем меньше, естественно, должен быть угол наклона этого участка на кривой титрования выбираемой смолы. Благодаря разнообразию ионообменных смол всегда можно подобрать такую смолу, у которой площадка приходится на нужное рН.

Данный метод был проверен при культивировании актиномицета *Actinomyces aureofaciens* ЛС-Б16 — продуцента хлортетрациклина на предложенной нами синтетической среде простого состава, на примере катионита СГ-1\*\*.

Предварительные опыты показали, что катионит СГ-1 нетоксичен для указанного актиномицета даже в количестве 30 г на 100 мл среды и не влияет на образование им антибиотика.

\* Расчет дается в предположении, что выделяющаяся кислота по силе не уступает HCl. В случае органических кислот необходимо пользоваться кривой титрования смолы соответствующей кислотой.

\*\* Практически часто удобнее использовать солевые формы ионитов. Тогда при подкислении среды используется катионит, а при подщелачивании — анионит. Расчет количества смолы производится аналогично.

Среда имела следующий состав (в %): глицерин 4,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  0,6,  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  0,035,  $\text{NaCl}$  0,2,  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  0,02;  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  0,001;  $\text{ZnSO}_4$  0,001;  $\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  0,0008;  $\text{CoCl}_2$  0,0003; дистиллированная вода. Начальное рН 6,8.

Как видно, в состав среды входит физиологически сильно кислая соль  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Действительно, при культивировании *Act. aureofaciens* ЛС-Б16 на данной среде развитие было очень незначительным, рН через 48 час. падал до 3 и рост микроорганизма полностью прекращался (рис. 3,б).

При добавлении в среду рассчитанного количества катионита СГ-1 (количество смолы рассчитывалось в предположении, что весь азот  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  потребляется и образуется эквивалентное количество серной кислоты) развитие актиномицета протекало нормально, а рН держалось на уровне 5—5,3 (рис. 3, а).

Возможности регулирования рН, открывающиеся при использовании ионообменных смол, могут быть еще более расширены применением смесей ионитов, а также смол различной степени «сшитости», т. е. содержащих различное количество дивинилбензола.

Ионообменные смолы широко применяются в химии и биохимии<sup>(2)</sup>. Они, очевидно, могут применяться и в микробиологии не только как регуляторы рН, но и для регулирования  $\text{pH}_2$  путем применения специальных окислительно-восстановительных смол. Наконец, с помощью ионообменных смол можно избирательно поглощать из среды те или иные продукты обмена микроорганизма и, наоборот, постепенно вводить нужное вещество.

Таким образом, иониты открывают новые перспективы для изучения обмена веществ у микроорганизмов и активного вмешательства в него.

Автор приносит глубокую благодарность акад. В. Н. Шапошникову за руководство работой.

Институт химии природных соединений  
Академии наук СССР

Поступило  
27 IV 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Н. В. Орлова, Антибиотики, 4, № 2, 34 (1959). <sup>2</sup> К. М. Салдадзе, А. Б. Пашков, В. С. Титов, Ионообменные высокомолекулярные соединения, М., 1960.

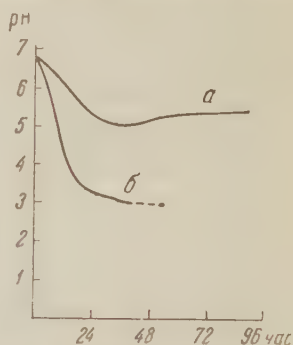


Рис. 3. Кривые изменения рН по ходу развития *Actinomyces aureofaciens* ЛС-Б16 а — со смолой, б — без смолы (контроль)

В. В. ПОПОВ

## ДЕСТРУКЦИЯ ГЛАЗА КАК СЛЕДСТВИЕ ВНУТРИГЛАЗНЫХ ОПЕРАЦИЙ, СДЕЛАННЫХ ПОСЛЕ ЗНАЧИТЕЛЬНОГО ИОНИЗИРУЮЩЕГО ОБЛУЧЕНИЯ

(Представлено академиком И. И. Шмальгаузенем 26 IX 1960)

Основной результат настоящей работы имеет характер случайной находки, которую мы обнаружили в связи с нашими многолетними опытами по инверсии округлого хрусталика в глазу низших позвоночных животных во время их послезародышевого развития. В последнее время в этих опытах было использовано в качестве методического приема рентгеновское облучение, что и привело нас к установлению совершенно нового понятия о «хирургическом последствии» относительно сильной ионизирующей радиации при оперативном вмешательстве в глазное яблоко. Краткое обоснование этого понятия и является основным предметом нашего сообщения.

Опыты по влиянию ионизирующего излучения на обратное вращение инвертированного хрусталика. Посредством этих опытов мы пытались ответить на возникший у нас вопрос, что удерживает развивающийся хрусталик в строго определенном положении в глазу до образования цинновых связок, которые появляются в процессе развития, как правило, относительно поздно: в конце метаморфоза у бесхвостых амфибий, только после рождения у некоторых млекопитающих и т. д. Вместе с тем малейшее смещение передне-задней оси хорошо поляризованного хрусталика перед полным формированием цинновых связок привело бы к существенным нарушениям оптических отношений внутри глаза, и такой глаз даже по окончании своего развития не был бы способен к образному зрению.

Чтобы подойти к решению поставленного вопроса, мы сделали такой опыт: извлекали через разрез в роговице хрусталики у личинок различного возраста, а попутно и у сеголеток бесхвостых амфибий; поворачивали извлеченные хрусталики примерно на  $180^\circ$  в передне-заднем направлении и в таком инвертированном состоянии помещали их обратно в хрусталиковую камеру глаза. Оказалось, что такие инвертированные хрусталики испытывают в оперированном глазу медленное обратное вращение и спустя 4—8 дней приходят в прежнее, нормальное для них, положение (7).

Уже в первом сообщении на затронутую тему (7) была сформулирована электрическая, вернее электромагнитная гипотеза, с помощью которой мы пытаемся объяснить механизм обратного вращения, а следовательно, и нормального положения развивающихся хрусталиков. Согласно этой гипотезе «регуляция положения» (8) молодого хрусталика обусловлена разницей и взаимодействием электрических потенциалов сетчатки, роговицы и обоих полюсов самого хрусталика. Можно было предположить, что не единый, отрицательно заряженный, полюс хрусталика начинает отталкиваться после инверсии отрицательно заряженной сетчаткой и притягиваться положительно заряженной роговицей, а задний, положительно заряженный, полюс вступает в такие же взаимодействия с положительно заряженной роговицей и отрицательно заряженной сетчаткой.



Не останавливаясь на полученной в дальнейшем физической и математической характеристике наших опытов, отметим лишь, что согласно данным физики и математики требуется затрата ничтожно малых сил для обратного вращения инвертированного хрусталика.

Один из способов проверки этой вкратце упомянутой гипотезы может заключаться в изменении электромагнитных свойств интересующей нас системы с помощью ионизирующего облучения. О такой возможности прямо или косвенно свидетельствует ряд работ, сделанных на животных и растительных организмах. Так, например, А. И. Поливода <sup>(6)</sup>, опираясь на литературные данные и на результаты собственных исследований, сделанных на соединительной ткани млекопитающих, приходит к выводу об уменьшении поляризационной емкости подкожной клетчатки облученных животных, что, по-видимому, указывает на уменьшение полярного момента в молекулах живой клетки. Наряду с этим Ю. А. Кригер и О. М. Зорина <sup>(4)</sup> показали заметное уменьшение разницы потенциалов между наружной и внутренней поверхностью кожи лягушки в первые дни после облучения. Исходя из представлений современной физики о всеобщности магнитных явлений <sup>(2,3)</sup>, А. В. Крылов <sup>(5)</sup> связывает явления полярности живых систем прежде всего с магнетизмом. Изменения магнитных свойств живого вещества приводят, по его мнению, к изменению уровня энергетических связей, а отсюда и к изменению характера обмена веществ. Последний, в свою очередь, в результате химических взаимодействий, обуславливает возникновение электрических биопотенциалов. Как бы то ни было, но магнитные свойства веществ могут изменяться под влиянием ряда внешних воздействий, в том числе и в зависимости от напряженности и от направления внешнего магнитного поля. Отсюда понятно, что указанные свойства разнообразных веществ, а следовательно и живого вещества, должны изменяться и под влиянием ионизирующего излучения, имеющего подобно свету ясно выраженную электромагнитную природу <sup>(1)</sup>.

Настоящие опыты в техническом отношении ничем не отличались от наших предыдущих, упомянутых вначале, опытов; они лишь были сделаны на облученном материале.

Опыты проводились на головастиках *Rana temporaria*, находившихся по преимуществу на 2 и 3 стадиях развития (по Лапчинскому). Животные облучались totally на рентгеновском аппарате РУД-100/20 дозами в 20; 100; 200; 500 и 1500 г. На 2 и 3 день после облучения в их правом глазу производилась инверсия хрусталика. Всего было прооперировано 98 головастиков, кооторые были зафиксированы на 15 день после операции, следовательно в такой срок, когда необлученные инвертированные хрусталики заведомо заканчивают свое обратное вращение.

Как и следовало ожидать, слабые и относительно слабые дозы рентгеновского излучения не оказывали сколько-нибудь заметного влияния на обратный поворот инвертированного хрусталика (рис. 1). Но уже доза в 500 г нарушила возможность его обратного вращения. В большинстве глаз, облученных дозой в 500 и 1500 г, инвертированные хрусталики так и не приняли нормального положения (рис. 2), хотя облученные дозой в 500 г не имели сколько-нибудь заметных патологических изменений. Судьба облученных хрусталиков оказалась следующей:

Доза облучения, г	20	100	200	500	1500
Число хрусталиков	18	26	16	22	16
В том числе:					
нормально поляризованы	18	26	16	5	3
полностью или частично инвертированы	—	—	—	17	13

Из приведенных данных следует, что у нескольких головастиков, несмотря на относительно высокие дозы облучения, оперированные хрусталики ориентированы вполне нормально. Но из этого нельзя заключить, что такие хрусталики, в отличие от других, проделали обратный поворот после

инверсии. Напротив, можно утверждать, что они сразу же после операции оказались в глазу не в измененном, а в правильном положении. Подобные случайности неизбежны в наших опытах, так как инверсия хрусталика производится «на глаз» потому, что его сумка плохо воспринимает витальные красители и не способна к длительной маркировке. В связи с этим о судьбе инвертированных хрусталиков мы судим только по серийно сделанным срезам. Указанные случайности были обнаружены и в нашем первом исследовании по инверсии хрусталика, когда благодаря ежедневной фиксации подопытного материала можно было проследить шаг за шагом обратный поворот инвертированных хрусталиков.

Опыты по инверсии хрусталика в нормальных и облученных глазах неоднократно повторялись у нас в лаборатории с теми же результатами на личинках и сеголетках разных видов бесхвостых и хвостатых амфибий. Помимо того, в связи с некоторыми дополнительными вопросами, эти опыты ставились в различных вариантах, к которым относятся гетеро- и ксенотрансплантации инвертированных хрусталиков, разновозрастные пересадки инвертированных «вольфовских регенератов» (<sup>9</sup>), пересадки необлученного хрусталика в облученный глаз и, наоборот, облученного хрусталика в необлученный глаз. Все эти опыты заслуживают самого подробного описания. Мы же ограничились здесь краткими ссылками на основные результаты этих опытов с тем, чтобы показать логическую связь между этими опытами и тем явлением, которое мы опишем ниже.

**«Хирургическое последствие» относительно сильного ионизирующего облучения при внутриглазных операциях.** Мы обнаружили это явление у основного объекта нашего исследования, а именно у головастиков *Rana temporaria*, облученных перед инверсией хрусталика дозой в 1500 г и зафиксированных, как было сказано выше, через 15 дней после операции.

На гистологических препаратах всегда можно было видеть одну и ту же картину: левый, контрольный, глаз, несмотря на значительное облучение подопытных животных, оставался без малейших изменений (рис. 3), тогда как правый, оперированный, глаз испытывал очень сильные и довольно закономерные изменения (рис. 4). Они выражались в усиленной пролиферации хрусталикового эпителия, который разрастаясь внутрь хрусталика, частично вытеснял его, к этому времени почти полностью гомогенизованную, волокнистую массу. Попутно происходили некоторые изменения в отдельных слоях сетчатки, наступал распад радужки и наблюдалась подчас очень сильная пигментация роговицы. Часто можно было видеть отслойку сетчатки от пигментного эпителия.

Несомненно, что эти глубокие и, очевидно, необратимые патологические изменения провоцируются довольно простым оперативным вмешательством на фоне относительно сильного ионизирующего облучения. Об этом мы можем судить на основании полной интактности так же сильно облученного, но неоперированного глаза и в связи с отсутствием каких бы то ни было патологических изменений после инверсии хрусталика без предварительного облучения или на фоне значительно более слабого лучевого воздействия.

Есть основания предполагать, что ионизирующее облучение определенной силы разрушает или искажает формативные связи в зрительном аппарате. Это предположение вытекает из наших прежних исследований, в которых было показано, что облученная сетчатка теряет способность к экспериментальной индукции роговицы из необлученной кожи (<sup>10</sup>). Судя по данным настоящего исследования, можно допустить, что скрытые и напряженные изменения формативных отношений как бы разрешаются последующим оперативным вмешательством и быстро приводят к нарушению морфологического равновесия в облученном глазе.

Принимая во внимание, что наше исследование, сделанное на развивающихся животных, могло бы приобрести существенный практический ин-



Рис. 1. Полный обратный поворот хрусталика у животного, облученного дозой в 200 г

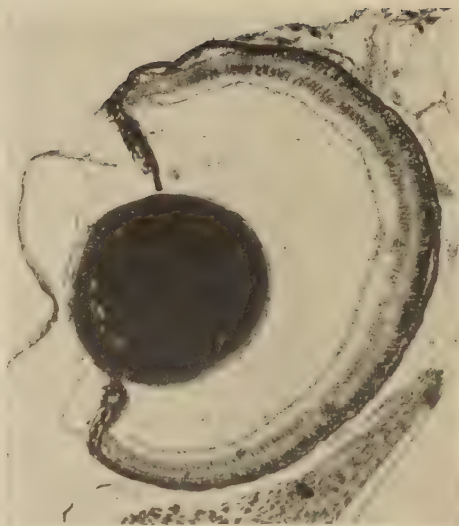


Рис. 2. Неправильное положение инвертированного хрусталика при дозе облучения в 500 г

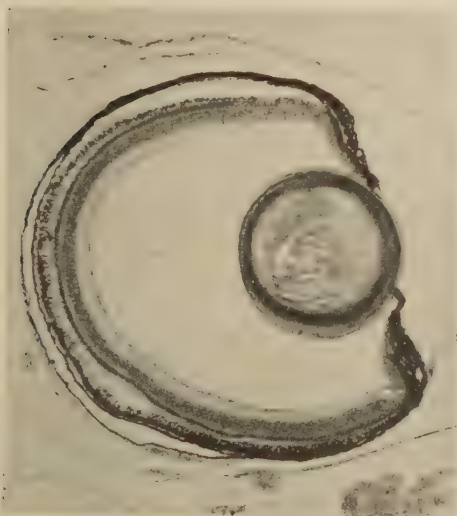


Рис. 3. Облученный сильной дозой в 1500 г, но не инвертированный и поэтому совершенно нормальный хрусталик

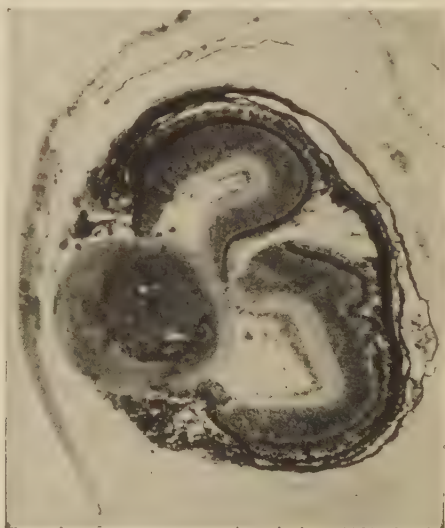
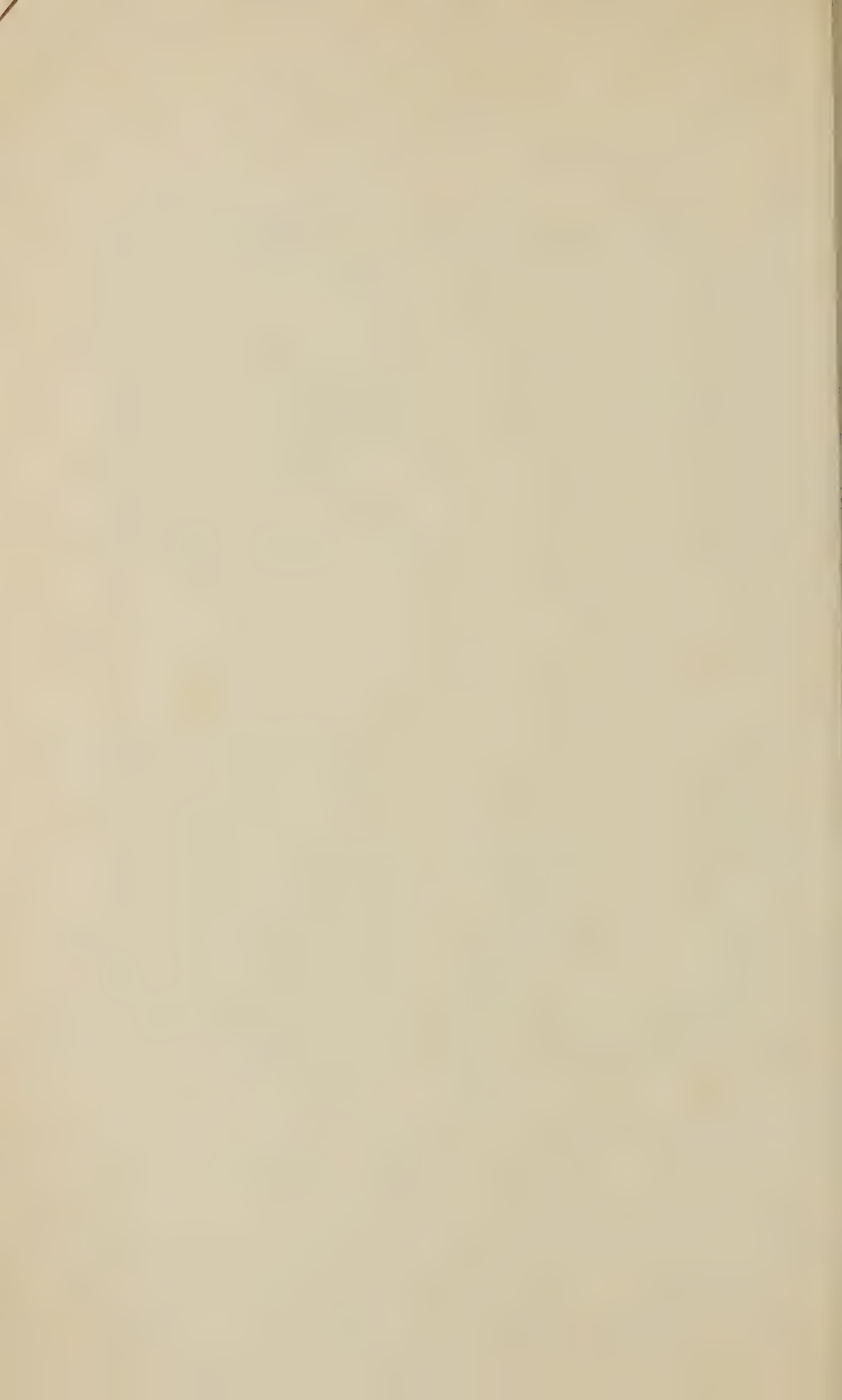


Рис. 4. Неправильное положение инвертированного хрусталика и деструкция всего глаза как следствие облучения дозой в 1500 г





интерес, если бы наши данные подтвердились на взрослых, и притом не только низших, но и высших позвоночных, мы поставили аналогичные опыты на половозрелых лягушках и мышах. В силу того, что и необлученный хрусталик взрослых позвоночных испытывает, как правило, всевозможные дегенеративные изменения под влиянием даже незначительных перемещений, мы заменили на сей раз операцию инверсии хрусталика банальной в клинической офтальмологии операцией его надреза, или дисцизии.

Не имея возможности останавливаться на этих во многом очень интересных опытах, о которых будет сделано специальное сообщение, отметим только, что и здесь внутриглазное хирургическое вмешательство явилось разрешающим моментом для необратимого выявления каких-то скрытых энергетических и обменных изменений.

Судя по всему, обнаруженное нами «хирургическое последствие» не имеет со стороны своего внешнего проявления ничего общего с тормозящим влиянием ионизирующего облучения на регенерацию удаленных или поврежденных органов и тканей, многократно описанным в экспериментально-морфологической и медицинской литературе.

Следует подчеркнуть, что несмотря на множество работ по биологическому действию ионизирующей радиации, никаких сведений о вредном «хирургическом последствии» больших доз этого воздействия на оперированные глаза позвоночных животных и человека ни в советской, ни в иностранной литературе не имеется.

При попытке экстраполировать даже в самой общей форме полученные нами данные с позвоночных животных на человека для прогнозирования результатов показанного внутриглазного хирургического вмешательства после значительного ионизирующего облучения возникает ряд еще нерешенных вопросов. Сюда относится, прежде всего, вопрос о сроках нарастания и исчезновения «хирургического последствия» в зависимости от силы и характера лучевого воздействия; сюда же относится не менее важный вопрос о возможном значении накопления малых, но многократных доз ионизирующего излучения для проявления обнаруженного нами отрицательного эффекта и т. д. и т. п.

Из всего сказанного вытекает, что наше исследование затрагивает одну из сторон важного вопроса, посвященного мерам борьбы с вредными последствиями ионизирующей радиации.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
23 IX 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> С. И. Вавилов, Глаз и солнце, 1956. <sup>2</sup> Я. Г. Дорфман, Магнитные свойства и строение вещества, 1955. <sup>3</sup> С. Г. Калашников, Электричество, 2, 1956. <sup>4</sup> Ю. А. Кригер, О. М. Зорина, Биофизика, 4, в. 2, 209 (1959). <sup>5</sup> А. В. Крылов, Физиол. растений, 7, № 2, 191 (1960). <sup>6</sup> А. И. Поливода, Из кн. Первичные процессы лучевого поражения, 1957, стр. 30. <sup>7</sup> В. В. Попов, Из кн. Проблемы современной эмбриологии, 1956, стр. 345. <sup>8</sup> В. В. Попов, ДАН, 77, № 4, 749 (1951). <sup>9</sup> В. В. Попов, Вестн. МГУ, сер. 6, № 6, 3 (1960). <sup>10</sup> В. В. Попов, А. И. Фабриков, ДАН, 132, № 3, 719 (1960).

Г. Е. ФРАДКИН

## РЕПРОДУКЦИЯ ФАГА В ОБЛУЧЕННЫХ НЕЖИЗНЕСПОСОБНЫХ (НЕДЕЛЯЩИХСЯ) КЛЕТКАХ

(Представлено академиком И. Л. Кнунянцем 9 IX 1960)



Способность облученных бактерий к воспроизведению фага может служить удобным показателем радиационного повреждения ферментных систем клетки, без наличия функциональной полноценности которых нельзя мыслить синтез ДНК и белков вируса. Литературные данные по этому вопросу немногочисленны (<sup>1-3</sup>, <sup>6-8</sup>) и в основном касаются действия ультрафиолетового излучения на указанную выше способность бактерий.

В опубликованных в последнее время работах Герчика (<sup>6</sup>) и Эпштейна (<sup>3</sup>) представлены данные по изучению действия ионизирующей радиации на способность бактерий к воспроизведению фага. Однако Герчик использовал в своих экспериментах нечетный колифаг Т-3, у которого ДНК имеет одинаковый химический состав с ДНК бактерий. Это обстоятельство не исключает возможности синтеза ДНК фага за счет использования имевшихся в клетке в момент инфекции запасов мононуклеотидов.

Для более полной оценки способности облученных бактерий к сложным синтетическим процессам целесообразно использовать колифаги четной группы Т-2 или Т-4, ДНК которых отличны по своему составу от бактериальной ДНК.

Эпштейн применил в своем исследовании фаг четной группы Т-2 и его радиорезистентный мутант Т-2г<sup>+</sup>. Однако автор дает одномоментную оценку суммарной способности всей облученной популяции, в которой непосредственно после облучения может оставаться еще довольно значительное количество жизнеспособных делящихся клеток.

В нашем исследовании была поставлена задача изучить в динамике возможность репродукции фага Т-4 в облученных клетках с полностью подавленной функцией деления, т. е. в клетках, обычно считающихся нежизнеспособными.

Для осуществления этой задачи суспензии бактерий (*E. coli* «В») в синтетической среде Адамса в логарифмической стадии роста облучали источником  $\gamma$ -радиации ( $\text{Co}^{60}$ ) абсолютно летальными дозами ( $5,0 \cdot 10^4$  и  $7,5 \cdot 10^4$  г). После облучения суспензии разводили с таким расчетом, чтобы исключить возможность наличия жизнеспособных делящихся клеток или по крайней мере свести их число до минимума. Количество жизнеспособных клеток или их отсутствие в данных разведениях определяли путем посева на чашки Петри с 2% агаром. В разведенные суспензии контрольных и облученных бактерий вносили строго определенное количество интактного фага Т-4. После этого смеси помещали в термостат для осуществления репродукционных циклов. Через различные промежутки времени производили определение количества фаговых частиц по методу агаровых слоев Грациа. Полученные результаты представлены в табл. 1.

Из данных, приведенных в табл. 1, следует:

1. Бактерии под влиянием  $\gamma$ -облучения в больших дозах ( $5,0 \cdot 10^4$  и  $7,5 \cdot 10^4$  г) в первые часы после воздействия радиации в значительной степени



Таблица 1

Репродукция фага интактными (контроль) и облученными бактериями (каждая величина, приведенная в таблице, является средней из 4 параллельных опытов)

№ опыта	Образец	Исх. титр бактерий * (после облучения)	Время развед. бактерий после облучения, час.	Титр разведения бактерий *	Титр фага в смеси с бактериями	Время инкуб. смеси в термостате, час.	Титр фага после инкубации	Выход фага в облуч. бактериях, % к инкубаци. контролю
1	Контроль	$8,0 \cdot 10^7$	0,5	$8,0 \cdot 10^3$	$5,5 \cdot 10^3$	2	$3,3 \cdot 10^3$	
2	Облучение 50 тыс. г	$6,0 \cdot 10^3$	0,5	0	$5,5 \cdot 10^3$	2	$2,4 \cdot 10^3$	71
2	Контроль	$10^8$	0,5	$10^4$	$6,0 \cdot 10^2$	1	$9,7 \cdot 10^2$	
			То же	»		2	$1,0 \cdot 10^3$	
			»	»		4	$3,1 \cdot 10^3$	
	Облучение 50 тыс. г	$1,5 \cdot 10^6$	0,5	$1,5 \cdot 10^2$	$6,0 \cdot 10^2$	1	$7,5 \cdot 10^2$	77,3
			То же	»		2	$9,2 \cdot 10^2$	92,0
			»	»		4	$7,4 \cdot 10^2$	24,0
3	Контроль	$5,4 \cdot 10^7$	0,75	$5,4 \cdot 10^2$	$5,63 \cdot 10^2$	2	$1,38 \cdot 10^3$	
			То же	»		4	$2,1 \cdot 10^4$	94
	Облучение 50 тыс. г	$10^4$	0,75	0	$5,63 \cdot 10^2$	2	$1,30 \cdot 10^3$	6
			То же	»		4	$1,20 \cdot 10^3$	
4	Контроль	$4,0 \cdot 10^7$	4,5	$4,1 \cdot 10^3$	$5,63 \cdot 10^2$	2,5	$1,13 \cdot 10^3$	
			То же	»		12	$9,60 \cdot 10^8$	
	Облучение 50 тыс. г	$5,0 \cdot 10^3$	4,5	0	$5,63 \cdot 10^2$	2,5	$1,16 \cdot 10^3$	100
			То же	»		12	$3,9 \cdot 10^4$	0,004
5	Контроль	$5,0 \cdot 10^7$	29	$5,0 \cdot 10^3$	$3,4 \cdot 10^2$	12	$1,0 \cdot 10^3$	
	Облучение 50 тыс. г	$2,0 \cdot 10^2$	29	0	$3,4 \cdot 10^2$	12	$4,8 \cdot 10^2$	0,0004
6	Контроль	$4,1 \cdot 10^7$	0,75	$4,1 \cdot 10^3$	$5,63 \cdot 10^2$	2	$1,2 \cdot 10^3$	
	Облучение 75 тыс. г**	0	0,75	0	$5,63 \cdot 10^2$	2	$1,35 \cdot 10^3$	100,0
7	Контроль	$5,0 \cdot 10^7$	29	$5,0 \cdot 10^3$	$3,4 \cdot 10^2$	12	$1,0 \cdot 10^3$	
	Облучение 75 тыс. г**	0	29	0	$3,4 \cdot 10^2$	12	$4,8 \cdot 10^2$	0,0004
8	Контроль ***	$10^8$	1	$10^3$	$8,9 \cdot 10^2$	2,5	$2,5 \cdot 10^4$	
			То же	»		4,2	$2,96 \cdot 10^4$	
			»	»		19	$2,24 \cdot 10^9$	
	Облучение 50 тыс. г***	$1,7 \cdot 10^7$	1	$1,7 \cdot 10^2$	$8,9 \cdot 10^2$	2,5	$1,8 \cdot 10^4$	76,7
			То же	»		4,2	$1,3 \cdot 10^4$	43,9
			»	»		19	$2,0 \cdot 10^9$	89,2
9	Контроль	$10^8$	4	$10^2$	$8,9 \cdot 10^1$	20	$2,64 \cdot 10^9$	
	Облучение 50 тыс. г***	$1,7 \cdot 10^7$	4	$1,7 \cdot 10^1$	$8,9 \cdot 10^1$	20	$2,21 \cdot 10^8$	8,3
10	Контроль ****	$4,3 \cdot 10^6$	1,1	$4,3 \cdot 10^2$	$7,35 \cdot 10^2$	20	$2,85 \cdot 10^8$	
	Облучение 50 тыс. г	0	1,1	0	$7,35 \cdot 10^2$	20	$1,8 \cdot 10^4$	0,006
11	Контроль ****	$4,3 \cdot 10^6$	1,1	$4,3 \cdot 10^4$	$7,35 \cdot 10^2$	20	$1,2 \cdot 10^8$	
	Облучение 50 тыс. г	0	1,1	0	$7,35 \cdot 10^2$	20	$5,0 \cdot 10^3$	0,004

\* Величина, характеризующая число жизнеспособных делящихся клеток в 1 мл среды.

\*\* Дробное облучение: сначала 50 тыс. г и через 60 сек. еще 25 тыс. г.

\*\*\* Контрольную суспензию хранили на холоду (0°C); облучение производили при этой же температуре.

\*\*\*\* Намеренно был сделан засев меньшей плотности, и поэтому титр культуры оказался на порядок меньше обычного.

теряют способность к делению, но сохраняют способность репродуцировать фаг в течение нескольких часов на довольно высоком уровне по сравнению с интактными (контроль) клетками.

2. Спустя 4 и, особенно 29 час. после облучения способность бактерий к репродукции фага резко уменьшается. Однако даже в указанные выше сроки неделящиеся бактерии воспроизводят определенное, подчас небольшое число фаговых частиц.

При рассмотрении данных, представленных в табл. 1, может показаться, что результаты опытов №№ 4 и 8 находятся в противоречии со вторым выводом. Однако в опыте № 4 фаг вносили в суспензию через 4,5 часа после

облучения, и при множественности 0,13 в первые 2,5 часа могла еще не выявиться разница между выходом фага в контроле и в облученном образце, а через 12 час. эта разница отчетливо проявилась. В опыте № 8 сравнительно высокий выход фага в облученной суспензии через 19 час. может быть результатом наличия в этой суспензии еще довольно значительного количества жизнеспособных, делящихся клеток ( $1,7 \cdot 10^2$  клеток на 1 мл).

Помимо приведенных выше двух основных выводов, из табл. 1 вытекает заключение второстепенного характера, не имеющее прямого отношения к целевой направленности наших экспериментов, а именно: степень радиационного поражения бактерий, характеризуемая выходом фага по сравнению с контролем, зависит от концентрации бактерий в среде во время облучения. Так, в опытах № 10 и 11 титр облучаемых бактерий был примерно на один порядок ниже, чем в остальных опытах, и соответственно выход фага оказался меньшим, чем в других экспериментах.

Полученные факты и сделанные на их основании заключения свидетельствуют о первичной радиационной ранимости функции ауторепродукции (размножения). Несомненный факт репродукции фага облученными бактериями, потерявшими способность к делению, является доказательством радиорезистентности ферментных систем. Естественно, что наличие радиационного повреждения хотя бы в одном каком-либо звене ферментных систем бактериальной клетки сделало бы невозможным синтез ДНК и белков, необходимых для построения фаговой частицы.

Если бы наши эксперименты были проведены с нечетными фагами серии Т, имеющими, как указывалось выше, одинаковый набор пиримидиновых и пуриновых оснований с ДНК бактерий, то вполне логично могло возникнуть предположение о необязательной сохранности функциональной полноценности всех звеньев ферментных систем, участвующих в синтезе ДНК вируса, так как синтез нуклеиновой кислоты фага можно было представить как результат использования запасов мононуклеотидов бактериальной клетки.

Однако у фага Т-4, который применялся в настоящей работе, ДНК отличается по своему составу от бактериальной ДНК. В состав ДНК фага Т-4 входит 5-оксиметилцитозин. Флакс с сотр. <sup>(4,5)</sup> показали, что ДНК четных фагов серии Т индуцирует образование в клетках *E. coli* нового фермента — 5-оксиметилазы, который катализирует синтез нуклеотида — 5-оксиметилдезоксицитидилата. Это обстоятельство лишает достоверности предположение о возможности использования готовых мононуклеотидов и свидетельствует о способности ферментных систем облученной клетки с нарушенной функцией ауторепродукции к сложным синтетическим процессам.

Тот факт, что введение в облученную клетку, потерявшую жизнеспособность вследствие нарушения ауторепродукционной функции, нового центра информации в виде генетической структуры фага (ДНК) индуцирует сложные метаболические процессы, является еще одним веским доказательством ведущей роли повреждения генетических структур в первичном биологическом эффекте действия ионизирующей радиации на живые организмы.

Поступило  
5 VII 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> S. Benzer, F. Jacob, Ann. Inst. Pasteur, **84**, 186 (1953). <sup>2</sup> L. E. Bertani, Virology, **7**, 92 (1959). <sup>3</sup> H. T. Epstein, Arch. Biochem. and Biophys., **86**, 286 (1960). <sup>4</sup> J. G. Flaks, S. S. Cohen, J. Biol. Chem., **234** 1501 (1959). <sup>5</sup> J. G. Flaks, J. Lichtenstein, S. S. Cohen, J. Biol. Chem., **234**, 1507 (1959). <sup>6</sup> F. Herčík, Folia biol., **5**, 328 (1959). <sup>7</sup> E. Pollard, J. Setlow, E. Watts, Radiation Res., **8**, 77 (1958). <sup>8</sup> E. S. Tessiman, Virology, **2**, 679 (1956).

В. Е. ХОЛМОГОРОВ и академик А. Н. ТЕРЕНИН

СВЕТОИНДУЦИРОВАННЫЙ СИГНАЛ Э. П. Р.  
В КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ ХЛОРОФИЛЛЕ В ПРИСУТСТВИИ  
ПАРОВ ВОДЫ

В последнее время Броди с соавторами <sup>(1)</sup> обнаружил спектр э. п. р. у кристаллических хлорофилла и хлорофиллида и показал, что он состоит из менее интенсивного темнового сигнала и более интенсивного узкого сигнала, появляющегося при освещении.

Наличие темнового и светового сигналов э. п. р. в кристаллическом и аморфном хлорофилле было нами также обнаружено в начале 1959 г. и в 1960 г. в связи с одновременно проводившимися в нашей лаборатории измерениями фотопроводимости и фото-э. д. с. в природных и синтетических пигментах. В последнее время были получены новые результаты, которые описываются ниже.

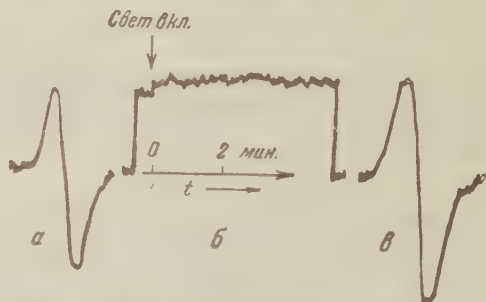


Рис. 1. Э. п. р. кристаллического хлорофилла (а + б) в вакууме. а — темновой сигнал, б — изменение интенсивности сигнала во времени, в — сигнал э. п. р. под освещением

Экспериментальная часть

В образцах хлорофилла (а + б), этилхлорофиллида (а + б) и феофитина (а + б), которыми мы располагали, содержание пигмента (а) было около 80%\*.

Исследование производилось на собранном в лаборатории спектрометре э. п. р. с проходным резонатором и проволочным болометром в качестве детектирующего элемента. В качестве источника микроволновой мощности использовался отражательный клистрон типа К-29, стабилизированный по рабочему резонатору <sup>(2)</sup>. Для записи спектров э. п. р. на ленте самописца использовался метод малой магнитной модуляции с частотой 400 гц <sup>(3)</sup>.

Исследуемые образцы в виде порошка или слоев, осажденных на поверхность слюдяных листков, свернутых в трубочку, находились в конце тонких кварцевых ампул, допускавших откачку и охлаждение. Конец ампулы вставлялся в центр цилиндрического резонатора, работающего в типе колебаний  $H_{01}$ .

Облучение образцов светом от лампы накаливания 200 вт (со светящимся телом  $d = 6$  мм) производилось непосредственно в резонаторе через отверстие  $d = 6,5$  мм; свет от лампы фокусировался на это отверстие с помощью стеклянного конденсора, пройдя через теплозащитный водяной светофильтр и светофильтр КС-2, пропускающий красную область спектра.

Запись кинетики нарастания и спадания светоиндуцированных сигналов э. п. р. производилась при установлении такой величины магнитного поля, при которой сигнал э. п. р. имел максимальную амплитуду.

\* Образцы были приготовлены И. А. Поповой в Ботаническом институте АН СССР под руководством проф. Д. И. Сапожникова, которому мы выражаем глубокую благодарность за помощь и консультацию.



## Результаты

Хлорофилл ( $a \pm b$ ). Образцы кристаллического хлорофилла ( $a \pm b$ ), находившиеся предварительно в темноте, в вакуумных условиях ( $10^{-4}$  мм), без освещения при температуре  $20^\circ$  дают довольно интенсивную симметричную линию поглощения с полушириной  $\Delta H = 11$  гс в поле,

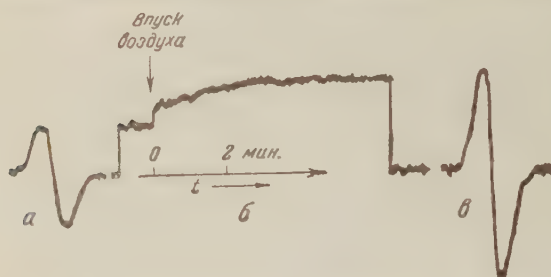


Рис. 2. Влияние впуска воздуха на темновой сигнал э. п. р. кристаллического хлорофилла ( $a \pm b$ ).  $a$  — сигнал в вакууме ( $10^{-4}$  мм),  $b$  — изменение интенсивности сигнала во времени,  $c$  — сигнал э. п. р. в присутствии воздуха

соответствующем  $g = 2,0035$  (рис. 1,  $a$ ). Интенсивность поглощения соответствует наличию одного неспаренного электрона на  $10^3$  молекул хлорофилла. При освещении образца интенсивность линии возрастает, но незначительно (рис. 1), а все остальные параметры линии остаются неизменными.

Время при неизменной величине внешнего магнитного поля (вертикальные отрезки кривой соответствуют доведению величины сигнала э. п. р. до максимального значения или до исходной «нулевой» линии при неподвижной ленте самописца соответствующим изменением величины внешнего магнитного поля). Как показывает рис. 1,  $b$ , изменение интенсивности сигнала э. п. р. при включении освещения происходит довольно быстро. Прирост сигнала, вызванный освещением, обратимо исчезает в темноте в течение нескольких часов.

Если в отсутствие освещения в ампулу с образцом выпускается воздух, темновой сигнал э. п. р. возрастает до стационарного значения (рис. 2), не меняя остальных своих параметров. Скорость изменения интенсивности сигнала

при впуске воздуха зависит от дисперсности образца и скорости диффузии воздуха в ампулу. При откачке воздуха сигнал спадает обратимо.

Освещение образца на воздухе при температуре  $20^\circ$  (рис. 3) вызывает появление новой, более узкой ( $\Delta H = 7$  гс), симметричной линии поглощения (обозначенной звездочкой на записи в рис. 3), расположенной в магнитном поле, соответствующем  $g = 2,0030$ . Одновременно происходит незначительное повышение интенсивности темнового сигнала э. п. р., что видно из сравнения записей  $a$  и  $b$  на рис. 3. Указанная светоиндуцированная линия э. п. р. в образце хлорофилла, находящегося на воздухе, исчезает в

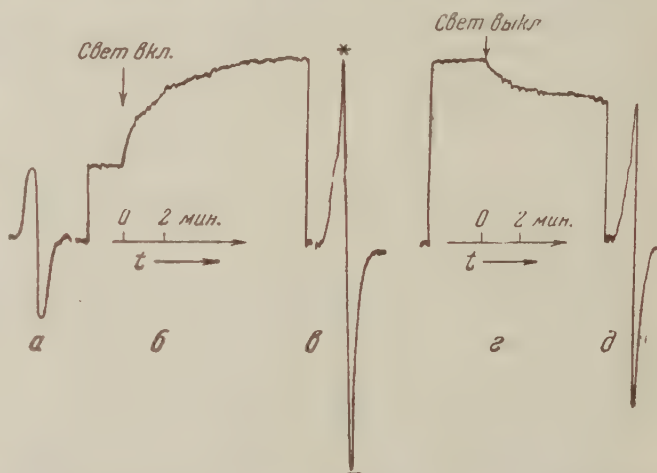


Рис. 3. Э. п. р. кристаллического хлорофилла ( $a \pm b$ ) на воздухе.  $a$  — темновой сигнал,  $b$ ,  $c$  — изменение интенсивности сигнала во времени,  $c$  — сигнал э. п. р. под освещением,  $d$  — сигнал э. п. р. в темноте через 10 мин. после выключения освещения

темноте при 20° за несколько часов, значительно уменьшаясь по интенсивности сразу же после выключения освещения (рис. 3, *г* и *д*), причем световой прирост темнового сигнала э. п. р. хлорофилла на воздухе падает в темноте медленно, с такой же скоростью как и для образца хлорофилла, находящегося в вакууме. Нагревание образца до 50° в темноте повышает скорость исчезновения светоиндуцированных сигналов: они пропадают уже через 10 мин. после начала нагревания.

Опытами установлено, что после вакуумной тренировки образцов кристаллического хлорофилла (*а* + *б*) в течение 3 час. при 20° с последующей выдержкой образцов в темноте в течение 12 час., узкий светоиндуцированный сигнал э. п. р. не появляется, а темновой сигнал возвращается к своей исходной величине. Опыты показали, что сухой кислород (давление 180 мм) вызывает незначительное повышение интенсивности сигнала э. п. р. хлорофилла в темноте, подобное показанному на рис. 2. Освещение образца в присутствии сухого кислорода вызывает лишь небольшое возрастание темнового сигнала э. п. р. (рис. 4 *I*), подобное показанному на рис. 3 (запись *в*), не

создавая узкого светоиндуцированного сигнала. В отличие от сухого кислорода, введение насыщенных паров воды при 20° (давление 18 мм) в эвакуированную ампулу с образцом вызывает появление под освещением описанного выше узкого сигнала э. п. р. (рис. 4 *II*), обозначенного звездочкой и обнаруженного ранее в образцах кристаллического хлорофилла (*а* + *б*), находящихся на воздухе. Данные, полученные из опытов, сведены в табл. 1.

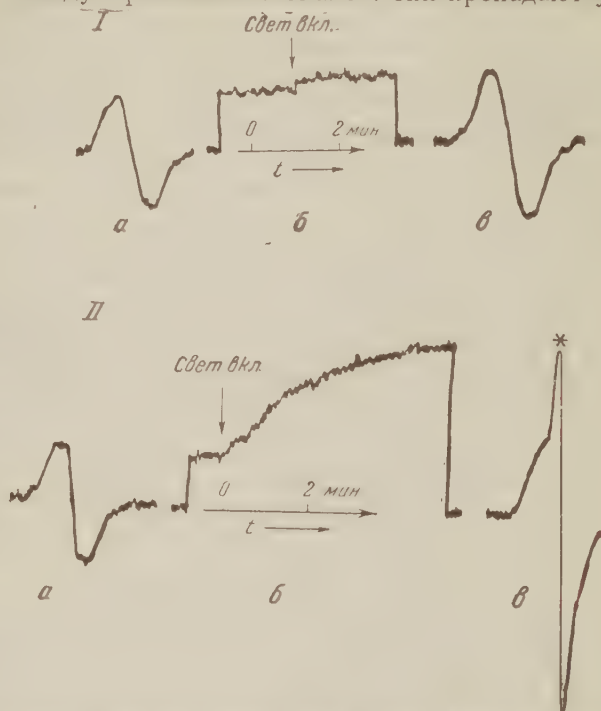


Рис. 4. Влияние газовой среды (сухого кислорода и паров воды) на светоиндуцированный сигнал э. п. р. в кристаллическом хлорофилле (*а* + *б*). *I*—сигнал э. п. р. в сухом кислороде (давление 180 мм), *II*—сигнал э. п. р. в парах воды (давление 18 мм). *а* — темновой сигнал, *б* — изменение интенсивности сигнала во времени, *в* — сигнал э. п. р. под освещением

Таблица 1

Образец	g-Фактор		ΔH, гс		Время возникновения сигнала	Время исчезновения сигнала
	темнота	свет	темнота	свет		
Хлорофилл ( <i>а</i> + <i>б</i> )	2,0036	2,0030	11	7	6 мин.	Часы
Хлорофиллид ( <i>а</i> + <i>б</i> )	2,0036	2,0030	11	7	6 мин.	Часы
Феофитин ( <i>а</i> + <i>б</i> )	2,0036	2,0036	10	10	Быстро	Часы

Этилхлорофиллид (*а* + *б*). Результаты, полученные для кристаллического этилхлорофиллида (*а* + *б*), были подобны описанным выше для кристаллического хлорофилла (*а* + *б*) (см. табл. 1).

**Феофитин** ( $a + b$ ). При исследовании э. п. р. кристаллического феофитина ( $a + b$ ) был обнаружен только темновой сигнал э. п. р. со свойствами, присущими темновому сигналу в кристаллическом хлорофилле ( $a + b$ ) и этилхлорофиллиде ( $a + b$ ) (см. табл. 1). Светоиндуцированного узкого сигнала, подобного описанному выше, не наблюдалось ни в вакууме, ни в присутствии паров воды.

Из измерений инфракрасных спектров хлорофилла и феофитина, выполненных Сидоровым в нашей лаборатории (<sup>4</sup>), следует, что хлорофилл в твердом и растворенном состояниях более прочно удерживает молекулы воды, чем безмагниеый феофитин. Ассоциаты феофитина с водой в растворе четыреххлористого углерода существуют только при пониженной температуре ( $-3 \text{ — } -7^\circ$ ), в отличие от хлорофилла, для которого они сохраняются в растворе даже при  $-30^\circ$ . Из слоя кристаллического хлорофилла, по данным Сидорова, не удается удалить воду, судя по инфракрасному спектру, даже при прогреве слоя в вакууме до  $+50^\circ$ .

В наших опытах светоиндуцированный сигнал э. п. р. пропадал при длительном стоянии в темноте в насыщенных парах воды обратимо. Однако, если длительной тренировкой и откачкой удалить связанную пигментом воду, то светоиндуцированный сигнал пропадал необратимо и требовался новый контакт с парами воды для его регенерации.

На данной стадии опытов можно только утверждать, что образования, дающие узкий сигнал, создаются действием красного света на хлорофилл и медленно исчезают в темноте в ходе обратного процесса. На существование обратного процесса указывает насыщение светового сигнала, видимое на рис. 3, б и 4 I. Обратный процесс ускоряется нагреванием, но, по-видимому, он не вызван удалением воды.

О природе этого образования можно пока сделать предположение, основывающееся на проводимых в нашей лаборатории измерениях фототоков в хлорофилле и его аналогах (<sup>5</sup>), что молекулы воды, обладающие электронным сродством и специфически связанные с пигментом, служат акцепторами электронов, высвобождаемых красным светом в кристалле пигмента. Хотя молекулы  $O_2$  также обладают электронным сродством, но не образуют в темноте специфических ассоциатов, как это делают молекулы  $H_2O$  и  $D_2O^*$ , присоединенные водородными связями к пиррольным атомам азота. Кроме того, по последним данным, молекула  $O_2$  имеет меньшую величину электронного сродства, чем принималось раньше (<sup>6</sup>).

Для проверки значения электроакцепторных свойств у связываемых пигментом газовых молекул на возникновение светоиндуцированного сигнала хлорофилл был приведен в контакт в вакууме с парами *n*-бензохинона при  $20^\circ$  (упругость  $2 \cdot 10^{-2}$  мм). В результате возник светоиндуцированный сигнал примерно той же величины, как и в случае паров  $H_2O$ .

Происхождение темнового сигнала у хлорофилла, феофитина и хлорофиллида неясно. Как указано выше, выпуск  $O_2$  его увеличивает. Возможно, что этот сигнал непосредственно связан с увеличением темновой проводимости рассматриваемых дырочных полупроводниковых пигментов.

Выражаем нашу глубокую признательность Е. К. Пуцейко и А. Н. Сидорову за консультацию и интерес к работе.

Поступило  
28 XI 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> S. S. Brody, C. Newell, T. Castner, J. Phys. Chem., **64**, 554 (1960).
- <sup>2</sup> В. Г. Веселаго, Н. А. Ирисова, Радиотехника и электроника, **4**, 484 (1957).
- <sup>3</sup> Е. М. Саминский, Диссертация, Инст. высокомолекул. соед. АН СССР, Л., 1959.
- <sup>4</sup> А. Н. Сидоров, А. Н. Теренин, Оптика и спектроскопия, **8**, 482 (1960).
- <sup>5</sup> Е. К. Пуцейко, ДАН, **124**, 196 (1959); А. Н. Теренин, Е. К. Пуцейко, I. A. Akimov, J. chim. phys., **54**, 716 (1957); Disc. Farad. Soc., № 27, 83 (1959); A. N. Terenin, E. K. Putzeiko, J. chim. phys., **55**, 68 (1958). <sup>6</sup> R. S. Mulliken, Phys. Rev., **115**, 1225 (1959).

\* Было в дальнейшем показано, что  $D_2O$  ведет себя так же, как  $H_2O$ .



С. А. БУРНАШЕВА и М. В. ЕФРЕМЕНКО

**АДЕНИНОВЫЕ НУКЛЕОТИДЫ И АДЕНОЗИНТРИФОСФАТНАЯ  
АКТИВНОСТЬ ИНFUЗОРИЙ ВИДА *TETRAHYMENA PYRIFORMIS***

(Представлено академиком В. А. Энгельгардтом 9 VII 1960)

Большое количество экспериментальных данных свидетельствует о том, что в основе разнообразных форм проявления двигательной функции клетки лежат принципиально сходные биохимические механизмы.

Ферментативное и молекулярно-физическое взаимодействие между конечным аккумулятором химической энергии клетки — АТФ и сократительным белком мышц — миозином <sup>(1)</sup> приобрело универсальное значение. Это взаимодействие распространяется и на другие формы биологического движения: клеточное деление, интенсивное движение протоплазмы, движения жгутика сперматозоидов, трипанозом, движения ресничек и т. д. По-видимому, различные формы проявления двигательной функции клетки необходимым образом включают этап взаимодействия сократительного вещества с АТФ.

Значительный интерес представляют исследования, посвященные выяснению биохимических основ ресничкового движения — характерного для многих эпителиальных тканей и инфузорий. На глицериновых моделях ресничек мерцательных эпителиальных тканей неба лягушки было показано <sup>(2)</sup>, что при добавлении АТФ к неподвижным ресничкам последние приходят в колебательное движение. Аналогичные явления наблюдались с моделями ресничек из слизистой неба жабы и трахей белой крысы и кролика <sup>(2)</sup>. Движение ресничек эпителия слизистой оболочки глотки лягушки ускоряется при добавлении малых количеств АТФ <sup>(3)</sup>. Стуккей <sup>(4)</sup> установил наличие АТФ в инфузориях *Glaucoma scintillans* и проследил обновление ее лабильных фосфорных групп.

Наиболее интересным объектом, изучаемым в настоящее время многими исследователями в связи с разработкой метода последовательной тепловой обработки, вызывающей синхронизированное деление клеток, являются равноресничные инфузории вида *Tetrahymena pyriformis*.

Целью описываемых в настоящей работе исследований являлось выяснение значения макроэргических соединений АТФ, АДФ и др. в осуществлении двигательной функции подвижных организмов — равноресничных инфузорий вида *Tetrahymena pyriformis* — и изучение ферментативных систем, обеспечивающих использование энергии этих соединений для двигательной функции ресничек.

**Методика.** Инфузории вида *Tetrahymena pyriformis* выращивались на питательной среде, состоящей из фосфатного буфера рН 6,7 и крысиной или кроличьей печени. Культура тетрахимен — безбактериальная\*. Питательная среда стерилизовалась, и заражение среды тетрахименами проводили в боксе в стерильных условиях. Культуру тетрахимен концентрировали путем центрифугирования в течение 3—5 мин. при 3000 об/мин. Суспензия тетрахимен промывалась 0,17 % NaCl до удаления фосфатов. Опыты проводились с 7—10-дневными культурами, выращенными при комнатной температуре (20—23°). Сохранение подвижности и целост-

\* Культура была любезно предоставлена нам Ш. Д. Машковским, за что приносим ему большую благодарность.

ности клеток контролировалось под микроскопом. Инфузории при применявшихся нами способах обработки оставались вполне жизнеспособными, сохраняли подвижность, инцистирования не происходило.

Для извлечения кислоторастворимой фракции инфузории гомогенизировались с 5—7,5% ТХУ в гомогенизаторе типа Уоринга в течение 3—5 мин. В некоторых опытах для более полного извлечения нуклеотидов готови-

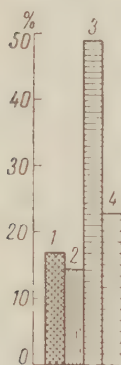


Рис. 1

Рис. 1. Содержание нуклеотидов и нуклеозидов аденинового ряда в тетрахименах в процентах от общей суммы всех нуклеотидов. 1 — АТФ + АДФ, 2 — АДФ, 3 — инозин, 4 — аденозин

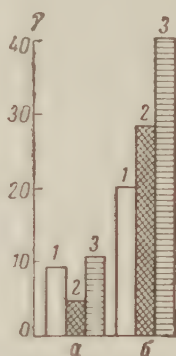


Рис. 2

Рис. 2. АТФазная активность (в гаммах фосфора на 1 мг азота за 10 мин.). а — суспензия целых тетрахимен, б — гомогенат тетрахимен без ионов (1), в присутствии ионов Са (2) и Mg (3) ( $5 \cdot 10^{-3}$  M)

пуринового основания, применялся реактив Хейнса и Ишервуда в модификации Берроуса (<sup>10</sup>). Нуклеотиды идентифицировались по характеру спектров поглощения в ультрафиолете при различных рН и по соотношению фосфора к аденину. АТФазная активность определялась в суспензии целых тетрахимен, гомогената и ресничках, изолированных из тела инфузорий. Инфузории гомогенизировались в буфере, состоящем из 0,5 M KCl и 0,3 M NaHCO<sub>3</sub>, рН 8,5. Для определения АТФазной активности опытную смесь готовили из 0,3 мл суспензии целых тетрахимен или гомогената их, или суспензии ресничек; 0,3 мл боратного буфера рН 8,7; 0,1 мл  $5 \cdot 10^{-3}$  M раствора, содержащего ионы Са или Mg и 0,3 мл 2,5 μM раствора субстрата АТФ, АДФ, АМФ. Смесь инкубировалась при 37° в течение 10 мин. Ферментативную реакцию останавливали добавлением ТХУ. Количество отщепленного фосфора определялось колориметрически. АТФазная активность выражалась в гаммах отщепленного фосфора на 1 мг азота за 10 мин. Азот определялся после сжигания проб по методу Несслера, модифицированному для микроколичеств.

Результаты. Данные по содержанию нуклеотидов и нуклеозидов аденинового ряда в тетрахименах приведены на рис. 1, из которого видно, что в инфузориях вида *Tetrahymena pyriformis* обнаруживается значительное содержание АТФ (16% от общей суммы всех нуклеотидов), соизмеримое с содержанием ее в других клетках — мышце и спермиях. Кроме АТФ и АДФ обнаруживается большое содержание нуклеозидов аденозина и инозина. Камея (<sup>11</sup>) в кислоторастворимой фракции *Tetrahymena pyriformis* обнаружил кроме адениновых производных уридилы, цитидилы и гуанилы фосфорилированные производные в синхронно делящихся культурах тетрахимен.



Как видно из рис. 2, суспензия неразрушенных тетрахимен обнаруживает небольшую АТФазную активность, обусловленную, вероятно, наличием слабо выраженной поверхностной АТФазы, не активируемой ионами магния и угнетаемой ионами кальция. АТФазная активность гомогената инфузорий как в присутствии, так и в отсутствие ионов Са и Mg гораздо выше АТФазной активности суспензии инфузорий, что свидетельствует о наличии прочно связанной со структурами тетрахимен АТФазы. Поэтому энзиматическая активность выявляется в большей степени после разрушения инфузорий. Реснички, выделенные из тела инфузорий, обнаруживают высокую АТФазную активность.

Как показывает рис. 3, АТФазная активность ресничек значительно выше, чем таковая гомогената или целых инфузорий. Очевидно, у инфузорий, так же как у спермиев (<sup>12</sup>, <sup>13</sup>), АТФазная активность оказывается локализованной в двигательном аппарате инфузории, т. е. в ресничках. Величины АТФазной активности ресничек того же порядка, что и спермиев.

При длительной экстракции гомогената инфузорий солевыми растворами, применяемыми для извлечения АТФазы мышц (миозина) и АТФазы спермиев (спермозина) (<sup>12</sup>), в раствор извлекается около 35% АТФазной активности гомогената инфузорий.

Исследования специфичности ферментативного действия гомогената тетрахимен показали (рис. 4), что он обнаруживает специфическое действие по отношению к АТФ, в меньшей степени расщепляет АДФ и вовсе не расщепляет АМФ, причем АДФазная активность обнаруживается только в присутствии ионов магния. Возможно, что в гомогенате проявляется действие миокиназы, наряду с АТФазой. По данным Чайлда (<sup>5</sup>), реснички, выделенные из тела инфузорий *Tetrahymena pyriformis*, обладали способностью расщеплять фосфорилированные нуклеотиды АТФ, АДФ и АМФ, причем фосфор быстрее отщеплялся от АМФ, чем от АТФ и АДФ.

Обнаружение макроэргических веществ — АТФ, АДФ и связанной с двигательным аппаратом инфузорий (вероятно, с ресничками) АТФазы — может свидетельствовать о роли этих соединений в осуществлении двигательной функции подвижных организмов. По-видимому, в основе двигательной функции сперматозоидов с их жгутиковым механизмом и инфузорий с их ресничковым аппаратом лежат те же биохимические закономерности, которые установлены в настоящее время для мышечной ткани. Энергетической основой движения является взаимодействие АТФ с белком, обладающим в большинстве случаев актомиозиноподобными свойствами.

Институт биохимии им. А. Н. Баха  
Академии наук СССР

Поступило  
7 VII 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. А. Энгельгардт, М. Н. Любимова, Биохимия, 7, 205 (1942).
- <sup>2</sup> В. И. Александров, Н. И. Арронет, ДАН, 110, 457 (1956).
- <sup>3</sup> E. F. Forghaus, J. Deugar, Science, 118, 553 (1953).
- <sup>4</sup> Н. Л. Стуккей, Бюлл. экп. биол. и мед., 42, 8 (1956).
- <sup>5</sup> F. M. Child, Exp. Cell. Res., 18, 58 (1959).
- <sup>6</sup> C. S. Hanes, F. A. J. Sherwood, Nature, 146, 1107 (1949).
- <sup>7</sup> А. С. Спирин, А. Н. Белозерский, ДАН, 113, 650 (1957).
- <sup>8</sup> Е. М. Брумберг, Э. А. Матерова, Сборн. Хроматография, Л., 1956.
- <sup>9</sup> O. H. Lowry, J. A. Lorez, J. Biol. Chem., 162, 421 (1946).
- <sup>10</sup> S. Burrows, S. M. Grylls, J. S. Harrison, Nature, 170, 800 (1952).
- <sup>11</sup> T. Kamiya, J. Biochem., 47, 69 (1960).
- <sup>12</sup> В. А. Энгельгардт, С. А. Бурнашева, Биохимия, 22, 554 (1957).
- <sup>13</sup> L. Nelson, Biochem. and Biophys. Acta, 14, 312 (1954).



Рис. 3

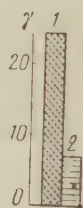


Рис. 4

Рис. 3. АТФазная активность (в гаммах фосфора на 1 мг азота за 10 мин.) инфузории *Tetrahymena pyriformis*. а и б — как на рис. 2, в — реснички тетрахимен

Рис. 4. Специфичность ферментативного действия гомогената *Tetrahymena pyriformis* в присутствии ионов магния. Активность в гаммах фосфора на 1 мг азота за 10 мин. 1 — 2,5 мМ АТФ, 2 — 2,5 мМ АДФ



Н. А. ГУМИЛЕВСКАЯ и академик Н. М. СИСАКЯН

## О НУКЛЕОТИДНОМ СОСТАВЕ НУКЛЕИНОВЫХ КИСЛОТ НЕКОТОРЫХ ВИДОВ НАСЕКОМЫХ

Изучению нуклеотидного состава нуклеиновых кислот уделяется большое внимание в связи с проблемой специфичности этой группы соединений. К настоящему времени с этой точки зрения очень тщательно и в систематическом плане изучены микроорганизмы и растения. Данные же по животным далеко не столь систематичны, в основном касаются ДНК, а сведения по РНК относятся большей частью к позвоночным (рыбы<sup>(1)</sup>, млекопитающие<sup>(2)</sup>, земноводные<sup>(3)</sup>). Имеющиеся данные по РНК животных не только малочисленны, но и не всегда достоверны. Большинство типов беспозвоночных в этом отношении совершенно не изучены, имеются лишь отдельные данные по некоторым представителям иглокожих<sup>(4)</sup>, простейших<sup>(5)</sup>. Поэтому вполне назрела необходимость изучения состава РНК и ДНК животных разных классов и типов в систематическом плане, как это сделано для микроорганизмов и растений.

Нами было предпринято изучение состава нуклеиновых кислот у представителей беспозвоночных, типа членистоногих, класса насекомых. В литературе имеется ряд данных по составу РНК и ДНК насекомых<sup>(6-10)</sup>, полученных главным образом на предварительно выделенных препаратах нуклеиновых кислот. Нам казалось целесообразным провести изучение состава нуклеиновых кислот некоторых видов насекомых без их выделения.

В настоящее время установлено на ряде объектов, что нуклеотидный состав не меняется в процессе роста и развития. Данные, полученные нами\* и другими авторами<sup>(6)</sup> на тутовом шелкопряде, также свидетельствуют об отсутствии возрастных изменений состава нуклеиновых кислот у насекомых. Поэтому нам не было необходимости использовать только онтогенетически однородный материал и мы работали с тем, что имели в своем распоряжении: яйца, личинки, куколки и взрослые насекомые. В тех случаях, когда содержимое пищеварительного тракта могло повлиять на результаты опытов, оно удалялось. Для РНК использовались навески в 1 г для ДНК в 3—10 г обезжиренного сухого, хорошо измельченного материала. Отмывка кислоторастворимых соединений, гидролиз РНК, экстракция и гидролиз ДНК, спектрофотометрия и расчет нуклеотидов РНК и оснований ДНК проводились по методу, описанному в литературе<sup>(11)</sup>. Однако низкое содержание нуклеиновых кислот и наличие примесей в виде мочевой кислоты и других соединений во фракции РНК<sup>(7)</sup> создают значительные трудности в количественном определении нуклеотидов РНК и приводят к существенному усложнению метода разделения мононуклеотидов.

Использованные нами ранее<sup>(7)</sup> приемы для количественного разделения и определения нуклеотидов РНК в присутствии мочевой кислоты и других примесей (использование растворителя изопропанол —  $\text{HCl}$  —  $\text{H}_2\text{O}$  для полного определения уридиловой кислоты) были не всегда достаточными. Во многих случаях количественное определение нуклеотидов РНК было возможно лишь при сочетании электрофореза, проводимого по методу,

\* Данные будут опубликованы позднее.

писанному в литературе <sup>(12)</sup> и хроматографии <sup>(12, 7)</sup>. Для нанесения использовалось 20—40 м л гидролизата РНК, общий объем которого составлял 2 мл. Предварительно было установлено, что определение нуклеотидов методом электрофореза и хроматографии дает совпадающие результаты. Более детально методика определения нуклеотидов РНК в присутствии мочевиной кислоты с разбором возможных при этом ошибок будет описана в специальном сообщении.

Разделение оснований ДНК проводилось в растворителях <sup>(10)</sup> изопропанол — HCl—H<sub>2</sub>O (170 : 41 : 39) и бутанол — H<sub>2</sub>O—NH<sub>3</sub> (60 : 10 : 0,8). Полученные нами данные по составу РНК представлены в табл. 1; они являются средними из 8—12 определений в каждом из 2 параллельных гидролизатов.

Таблица 1

Нуклеотидный состав РНК насекомых (в мол. %)

Объект	Г	А	Ц	У	$\frac{Г+У}{А+Ц}$	$\frac{Пур}{Пир}$	$\frac{Г+Ц}{А+У}$
Отряд Orthoptera							
сверчки — личинки	28,7	23,6	26,7	20,9	0,98	1,10	1,24
Отряд Coleoptera							
мучной червь — личинки	29,0	23,9	25,7	20,9	1,01	1,19	1,23
Отряд Hymenoptera							
муравьи — куколки	26,9	25,4	25,6	22,1	0,96	1,10	1,10
пчелы — куколки рабочих пчел	28,3	25,3	24,4	21,9	1,01	1,15	1,11
пчелы — личинки маток	28,5	25,6	24,1	21,5	1,01	1,18	1,11
Отряд Lepidoptera							
восковая моль — куколки	28,7	25,6	24,1	21,6	1,01	1,18	1,11
дубовый шелкопряд — куколки	26,8	25,1	24,8	23,2	1,00	1,08	1,07
непарный шелкопряд — яйца	25,7	26,0	24,3	24,0	0,99	1,07	1,00
тутовый шелкопряд — куколки	26,1	26,1	23,9	23,8	1,00	1,09	0,99
Отряд Diptera							
дрозофила — имаго	24,2	29,6	20,8	25,4	0,98	1,18	0,81
комары — личинки	23,5	30,6	19,7	26,1	0,98	1,18	0,76

Примечание. Г — гуаниловая кислота, А — адениловая кислота, Ц — цитидиловая кислота, У — уридиловая кислота.

Во всех изученных РНК насекомых наблюдаются установленные Чаргаффом закономерности состава, т. е. молярная сумма гуаниловой и уридиловой кислот равна молярной сумме адениловой и цитидиловой кислот ( $\frac{Г+У}{А+Ц} = 1$ ). При рассмотрении табл. 1 видно, что у изученных 10 видов насекомых, относящихся к пяти различным отрядам, наблюдается определенная специфичность состава РНК. Среди них есть РНК ясно выраженного ГЦ-типа, где коэффициент специфичности  $\frac{Г+Ц}{А+У} > 1$  (1,24 у сверчков), слабо выраженного ГЦ-типа, где коэффициент специфичности равен или немного больше 1 (у большинства изученных видов насекомых) и АУ-типа (у дрозофилы и мотыля), где  $\frac{Г+Ц}{А+У} < 1$ .

ГЦ-тип РНК наиболее распространенный в животном и растительном мире. РНК со слабо выраженным ГЦ-типом (где  $\frac{Г+Ц}{А+У}$  приближается к 1) отмечалась у некоторых видов бактерий <sup>(11)</sup>, у архегониальных растений <sup>(12)</sup>, у некоторых грибов <sup>(13, 14)</sup>, водорослей <sup>(14)</sup>, насекомых <sup>(8, 9)</sup>.

РНК тутового шелкопряда, рассматривавшаяся нами ранее <sup>(7)</sup> как принадлежащая к АУ-типу, по нашим позднейшим данным, имеет коэффициент специфичности, равный 1.

АУ-тип РНК среди высших растений, микроорганизмов и высших животных не обнаружен. Однако в литературе приводятся случаи РНК АУ-типа. Это

данные по *Tetrahymena pyriformis* <sup>(5)</sup>, дрозофиле <sup>(6)</sup> и грибам <sup>(16)</sup>, где коэффициенты специфичности соответственно равны 0,71, 0,71 и 0,81, а величина  $\frac{\text{пур}}{\text{пир}} = 1,03, 1,12 \text{ и } 1,18$ . Таким образом, наши данные по РНК дрозофилы согласуются с литературными. Интересно отметить, что АУ-тип РНК нами обнаружен и у другого представителя того же отряда *Diptera* — у личинок комара. По всей вероятности, РНК АУ-типа в природе существует, но распространена значительно меньше, чем РНК ГЦ-типа.

Из табл. 1 видно, что РНК изученных видов насекомых характеризуется относительно низким содержанием пуринов. Величина  $\frac{\text{пур}}{\text{пир}}$  колеблется в пределах  $1 \div 1,19$ . Коэффициент специфичности у РНК изученных видов варьирует в пределах от 0,76 до 1,24, а если взять имеющиеся в литературе данные по РНК позвоночных животных, то пределы эти еще более расширятся. Если среди растений некоторые различия в составе РНК обнаруживаются в систематическом плане только на уровне типа <sup>(13)</sup>, а у позвоночных животных совсем не проявляются, то у насекомых они заметны в пределах одного класса.

Возможно, что пределы варьирования состава РНК среди животных более широки, чем среди растений и микроорганизмов.

Возможно также, что большее разнообразие состава РНК свойственно не вообще животным, а более низкоорганизованным типам животных, в частности беспозвоночным.

Для более определенного суждения о характере специфичности состава РНК у беспозвоночных необходимо обследовать большее количество видов в систематическом плане.

Данные по составу ДНК представлены в табл. 2. Они являются средними из 5—8 определений в каждом из двух параллельных гидролизатов.

Таблица 2

Соотношение оснований в ДНК насекомых (в мол. %)

Объект	Г	А	Ц	Т	$\frac{\text{Г}}{\text{Ц}}$	$\frac{\text{А}}{\text{Т}}$	$\frac{\text{Пур}}{\text{Пир}}$	$\frac{\text{Г} + \text{Ц}}{\text{А} + \text{Т}}$	$\frac{\text{А} + \text{Т}}{\text{Г} + \text{Ц}}$
Отряд Orthoptera сверчки — личинки	21,1	28,8	20,5	29,6	1,03	0,97	0,99	0,71	1,40
Отряд Coleoptera мучной червь — личинки	20,8	29,0	20,3	29,8	1,02	0,97	0,99	0,70	1,43
Отряд Hymenoptera муравьи — куколки	21,7	28,5	21,0	28,8	1,03	0,99	1,01	0,74	1,34
пчелы — куколки и личинки	16,4	33,6	16,0	33,9	1,02	0,99	1,00	0,48	2,08
Отряд Lepidoptera непарный шелкопряд — яйца	18,7	31,3	19,2	30,7	0,96	1,02	1,00	0,61	1,63
тутовый шелкопряд — куколки	18,5	31,2	18,9	31,3	0,98	0,99	0,99	0,60	1,67
Отряд Diptera комары — личинки	19,9	30,9	18,0	31,1	1,1	0,99	1,04	0,61	1,63
дрозофила — имаго	22,5	27,3	22,5	27,6	1,00	0,99	0,99	0,82	1,22

Примечание. Г — гуанин, А — аденин, Ц — цитозин, Т — тимин. ]

Из данных табл. 2 видно, что ДНК изученных видов насекомых обнаруживает закономерности состава, установленные Чаргафтом, т. е.  $\frac{\text{Г}}{\text{Ц}} = 1$ ,  $\frac{\text{А}}{\text{Т}} = 1$ ,  $\frac{\text{пур}}{\text{пир}} = 1$ ,  $\frac{\text{Г} + \text{Т}}{\text{А} + \text{Ц}} = 1$ . ДНК насекомых относят к АТ-типу, как ДНК животных и растений. Коэффициент специфичности  $\frac{\text{Г} + \text{Ц}}{\text{А} + \text{Т}}$  варьирует в узких пределах от 0,48 до 0,82. Такие же пределы варьирования состава ДНК обнаруживаются у других животных <sup>(15)</sup> и у растений <sup>(12)</sup>. Наиболь-



шие различия имеются в отряде Нymenoptera, где у пчел обнаружен сравнительно высокий среди изученных ДНК животных АТ-тип. Имеющиеся литературные данные по составу ДНК насекомых (<sup>10</sup>) также свидетельствуют о сравнительно слабом варьировании состава ДНК у этой группы животных. В связи с этим возникает необходимость изучения специфичности ДНК с точки зрения последовательности нуклеотидов в ее молекуле.

Поступило  
2 XII 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> G. Hamoir, *Biochem. J.*, **50**, 140 (1951); H. M. Bluhm, H. L. Tarr, *Canad. J. Biochem. and Physiol.*, **35**, 9, 767 (1957). <sup>2</sup> D. Elson, E. Chargaff, *Biochim. et Biophys. Acta*, **17**, 367 (1955); B. Magasanic, *The Nucleic Acids*, I, N. Y., 1955, p. 373; N. Frontali, *Rend. Ist. super. sanità*, **22**, 1002 (1958); W. J. Klei-schmidt, J. A. Manthey, *Arch. Biochem. and Biophys.*, **73**, 52 (1958). <sup>3</sup> F. J. Finamore, E. Volkin, *Exp. Cell Res.*, **15**, 405 (1958). <sup>4</sup> D. Elson, C. Char-gaff, *Phosphorus Metabolism*, **2**, 329 (1952); R. Zahm, *Zs. Naturforsch.*, **13b**, 404 (1958). <sup>5</sup> O. Scherbaum, *Exp. Cell Res.*, **13**, 3, 24 (1957). <sup>6</sup> L. Levenbook, E. C. Travaglini, J. Schultz, *Exp. Cell. Res.*, **15**, 1, 43 (1958). <sup>7</sup> Н. М. Сиса-кян, Н. А. Гумилевская, *ДАН*, **124**, 1154 (1959). <sup>8</sup> И. Б. Збарский, Г. П. Раменская и др., *Журн. общ. биол.*, **20**, 6, 428 (1959); Г. П. Раменская, И. Б. Збарский, Л. С. Мильман, *ДАН*, **132**, № 5 (1960). <sup>9</sup> M. Eto, *Sci. Bull. Fac. Agric. Kyushu Univ.*, **5**, 345 (1955); A. Matthews, *Sympos. Chemical Basis of Heredity*, Baltimore, 1957, p. 527; G. R. Wyatt, *Biochem. 4, Vienna, 1958, Proceedings*, **12**, *Biochemistry of insects*, 1959, p. 161; И. П. Кок, *Доповіди АН УССР*, № 5, 502 (1959). <sup>10</sup> G. R. Wyatt, *Biochem. J.*, **48**, 5, 584 (1951). <sup>11</sup> А. С. Спирин, А. Н. Белозерский, *Биохимия*, **21**, 768 (1956); А. С. Спирин, А. Н. Белозерский, *ДАН*, **113**, 650 (1957). <sup>12</sup> Б. Ф. Ванюшин, А. Н. Белозерский, *ДАН*, **127**, № 2, 455 (1959); С. О. Урысон, А. Н. Белозерский, *ДАН*, **125**, № 5 (1959). <sup>13</sup> С. О. Уры-сон, А. Н. Белозерский, *ДАН*, **132**, № 3 (1960). <sup>14</sup> Г. П. Серенков, М. В. Пахомова, *Вестн. МГУ*, **2**, 39 (1959). <sup>15</sup> E. Chargaff, *The Nucleic Acids*, **1**, N. Y., 1955, p. 307. <sup>16</sup> Б. Ф. Ванюшин, А. Н. Белозерский, С. Н. Бог-данова, *ДАН*, **134**, 1222 (1960).

А. А. ГУРЕВИЧ и Н. А. ГОЛОСОВА

## О ДЕЙСТВИИ АЭРАЦИИ И ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА НА ВОССТАНОВЛЕНИЕ МЕТГЕМОГЛОБИНА

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 17 IX 1960)

Ранее было показано, что в гемолизированной крови и цельных эритроцитах под действием аэрации значительно ускоряется восстановление метгемоглобина в гемоглобин аскорбиновой кислотой<sup>(1)</sup>. Исходя из модельных опытов<sup>(2)</sup>, было обосновано представление, согласно которому установленный эффект обусловлен моновалентным окислением аскорбиновой кислоты кислородом воздуха, приводящим к образованию ее активных свободных радикалов, восстанавливающих метгемоглобин. Таким образом, благодаря промежуточному образованию активных свободных радикалов, окисление аскорбиновой кислоты индуцирует реакцию восстановления метгемоглобина.

Представляет интерес выяснить, оказывает ли аэрация аналогичное действие также на восстановление метгемоглобина, происходящее в цельных эритроцитах при участии содержащихся в них собственных доноров водорода, представленных, как известно, преимущественно глюкозой<sup>(3,4)</sup>.

Для этих опытов служила кровь кролика и человека, которая разводилась в 50–100 раз физиологическим раствором хлористого натрия, содержащим в качестве метгемоглобинообразователя 0,2% нитрита натрия. После образования в эритроцитах метгемоглобина и трехкратного отмывания их от нитрита физиологическим раствором на центрифуге они суспендировались в физиологическом растворе и использовались в опытах, которые ставились в термостате при 37° и имели продолжительность до 6 час. Процент оксигемоглобина, возникающего из метгемоглобина при его восстановлении, определялся на спектрофотометре Бекмана (СФ-4) путем измерения оптической плотности на длинах волн 524 и 576 мμ. Кроме того, для контроля спектры поглощения записывались на саморегистрирующем спектрофотометре (СФ-2 М). Измерения проводились через час или полчаса. Перед каждым измерением проба взвеси эритроцитов гемолизировалась сапонином или добавлением дистиллированной воды. Опыты проводились в двух вариантах: в открытых чашках Петри с испытуемой взвесью метгемоглобинизированных эритроцитов, образующей тонкий слой с большой поверхностью соприкосновения с воздухом, обеспечивающей хорошую аэрацию, и в плотно закрытых маленьких пробирках, заполненных суспензией эритроцитов. Для спектрофотометрирования пробы переливались в открытую кювету, что обеспечивало быстрый переход гемоглобина в оксигемоглобин также в пробе из закрытой пробирки.

Эти опыты показали, что исследуемое «спонтанное» восстановление метгемоглобина в эритроцитах значительно ускоряется под действием аэрации. Так, в одном из опытов оксигемоглобина было через 1 час в чашке Петри 10%, в закрытой пробирке 6%; через 2 часа, соответственно, 15 и 10%; через 3 часа 24 и 15%; через 4 часа 26 и 15%; через 5 час. 29 и 16%.

Добавление 0,2–0,4% глюкозы к суспензии метгемоглобинизированных эритроцитов в физиологическом растворе не изменило указанной зависимости скорости восстановления метгемоглобина от аэрации, но значительно

повысило интенсивность этого процесса. Так, в одном из опытов оксигемоглобина было через 30 мин. в чашке Петри 20%, в закрытой пробирке 20%; через 1 час, соответственно, 35 и 34%; через 1,5 часа 46 и 36%; через 2 часа 57 и 43%.

Затем таким же образом было определено восстановление метгемоглобина при участии молочнокислого кальция как донора водорода, добавленного в концентрации 0,2–0,4% к физиологическому раствору со взвесью метгемоглобинизированных эритроцитов. В этих опытах обнаружилось быстрое восстановление метгемоглобина лактатом кальция, значительно превосходящее по скорости его восстановление глюкозой. С целью точнее выяснить зависимость данного процесса от аэрации он проводился не только при комнатной, но и при пониженной температуре в холодильнике (–5°), снижающей его скорость.

Эти определения показали, что восстановление метгемоглобина лактатом кальция не ускоряется при свободном доступе воздуха, а напротив — аэрация заметно замедляет данный процесс. Так, в одном из опытов оксигемоглобина было через 15 мин. в чашке Петри 34%, в закрытой пробирке 49%; через 30 мин., соответственно, 38 и 60%; через 45 мин. 40 и 67%; через 1 час 46 и 75%; через 2 часа 48 и 85%.

Как известно, диссимилиация глюкозы совершается безъядерными эритроцитами в анаэробном процессе гликолиза (продукт — молочная кислота). Аэробное дыхание проявляется у них лишь в слабой степени, усиливаясь во много раз под влиянием метиленовой сини, как это было установлено В. А. Энгельгардтом и др. (2). Согласно современным представлениям (3,4), восстановление метгемоглобина в биологических условиях тесно связано с гликолизом. Именно, образующаяся в этом процессе из глюкозы молочная кислота служит его восстановителем.

Исходя из изложенных выше данных, можно предположить, что метгемоглобин восстанавливается в эритроцитах не только непосредственно конечным продуктом гликолиза — молочной кислотой, но и каким-то промежуточным продуктом диссимилиации глюкозы, осуществляющим восстановление метгемоглобина посредством медиатора, обеспечивающего ускорение этой реакции под действием аэрации. Таким медиатором может служить аскорбиновая кислота (1), относительно которой известно, что она входит в состав эритроцитов, образуя там обратимую окислительно-восстановительную систему (6). Это представление основано на данных, согласно которым восстановление метгемоглобина аскорбиновой кислотой не только в цельных эритроцитах, но и в гемолизированной крови значительно ускоряется под действием аэрации (1). Таким образом, изложенное приводит к подтверждению взгляда о том, что помимо обычного гликолитического пути восстановления метгемоглобина, в организме существует еще иной путь этого процесса, при котором восстановление метгемоглобина осуществляется без участия молочной кислоты (3).

Выше было отмечено, что ускоренное восстановление метгемоглобина при аэрации вызывается моновалентным окислением аскорбиновой кислоты кислородом воздуха, приводящим к образованию ее активных свободных радикалов, восстанавливающих метгемоглобин. Как уже ранее было описано, такое моновалентное окисление аскорбиновой кислоты вызывается также пероксидазной активацией перекиси водорода, внесенной в подопытную среду извне или возникающей в ней при каталитическом окислении аскорбиновой кислоты молекулярным кислородом (1,2). Метгемоглобин обладает, как известно, пероксидазной активностью (7). Поэтому можно ожидать, что перекись водорода, применяемая как образователь метгемоглобина, будет в сочетании с аскорбиновой кислотой ускорять его восстановление в гемоглобин. Действительно, соответствующие опыты подтвердили правильность этого предположения.

Для исследования были использованы кровь кролика, гемолизированная разведением в 100–200 раз фосфатным буферным раствором pH 7 кон-



центрации 1,45 М, и растворы кристаллического гемоглобина, полученного из крови крысы, в таком же фосфатном буфере. Метгемоглобинообразователем служил хинон в 0,5% водном растворе в количестве 2—3 капли на 5 мл подопытной среды. Восстановителем метгемоглобина была аскорбиновая кислота в 0,05 М водном растворе в количестве 3—4 капли на 1 каплю внесенного раствора хинона. Опыты проводились при комнатной температуре на фоне различных условий аэрации: в эвакуированных пробирках Тунберга и при доступе воздуха в открытых пробирках. Восстановление метгемоглобина определялось, как описано выше, спектрофотометрически и выражалось в процентах оксигемоглобина, быстро возникающего также в вакуумных опытах из гемоглобина при переливании подопытного раствора в открытую кювету для спектрофотометрирования. Опыты ставились в двух вариантах: без перекиси водорода и с добавлением 3—5 капель 0,6% перекиси водорода к 4 мл раствора, содержащего метгемоглобин. В вакуумных опытах раствор аскорбиновой кислоты с добавлением перекиси водорода или без нее вносился в боковой отросток пробирки Тунберга, содержащей раствор с метгемоглобином. Затем, после эвакуации пробирок, эти растворы соединились. Продолжительность опытов была от 15 мин. до 1 часа, лишь некоторые продолжались до 2 час. Следует иметь в виду, что избыток перекиси водорода и аскорбиновой кислоты вызывает замедление исследуемой реакции.

Данные опыты — проведенные как в вакууме, так и при доступе воздуха — показали значительное ускорение восстановления метгемоглобина аскорбиновой кислотой под действием перекиси водорода. Установленный эффект обнаруживается при использовании метгемоглобина, полученного как в гемолизированной крови, так и из кристаллического гемоглобина. Это ускоряющее действие перекиси водорода на восстановление метгемоглобина аскорбиновой кислотой быстро проявляется, а затем постепенно затухает, вероятно, вследствие потребления перекиси водорода в ходе данной реакции. Ниже приведены некоторые экспериментальные результаты, подтверждающие изложенное. Гемолизированная кровь в эвакуированных пробирках Тунберга: оксигемоглобина было при продолжительности опыта 15 мин. с перекисью водорода 21%, без перекиси водорода 14%; при продолжительности опыта 30 мин., соответственно, 31 и 18%; в открытых пробирках через 15 мин. с перекисью водорода 35%, без перекиси водорода 20%; через 30 мин., соответственно, 42 и 32%; через 45 мин. 67 и 64%. Кристаллический метгемоглобин в эвакуированных пробирках Тунберга: оксигемоглобина было при продолжительности опыта 15 мин. с перекисью водорода 24%, без перекиси водорода 10%; при продолжительности опыта 30 мин., соответственно, 16 и 10%; в открытых пробирках через 15 мин. с перекисью водорода 40%; без перекиси водорода 31%; через 30 мин., соответственно, 50 и 44%; через 45 мин. 56 и 55%; через 1 час — 60 и 62%.

Таким образом, пероксидазная активация перекиси водорода индуцирует ускоренное восстановление метгемоглобина в гемоглобин аскорбиновой кислотой. Представляет интерес обнаружение этого явления также в цельных метгемоглобинизированных эритроцитах.

Институт физики  
Сибирского отделения Академии наук СССР

Поступило  
14 IX 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. А. Гуревич, Н. А. Голосова, ДАН, **133**, 1458 (1960). <sup>2</sup> А. А. Гуревич, Н. А. Голосова, ДАН, **126**, 1125 (1959). <sup>3</sup> В. С. Шапот, Биохимия, **3**, 430 (1938). <sup>4</sup> И. Ф. Сейц, Биохимия, **12**, 123 (1947). <sup>5</sup> W. A. Engelhardt, Biochem. Zs., **227**, 16 (1930). <sup>6</sup> Г. Е. Владимиров, З. Л. Болотина, Биохимия, **9**, 312 (1944). <sup>7</sup> Д. М. Михлин, Биологическое окисление, Изд. АН СССР, 1956.

Т. Н. ЕВРЕИНОВА, И. М. ДАВЫДОВА, А. П. СУКОВЕР и С. В. ГОРЮНОВА

## НУКЛЕИНОВЫЕ КИСЛОТЫ ТЕРМОФИЛЬНОЙ СИНЕЗЕЛЕННОЙ ВОДОРОСЛИ *MASTIGOCCLADUS LAMINOSUS* COHN.

(Представлено академиком А. И. Опариным 25 VII 1960)

Нуклеиновые кислоты вместе с другими соединениями принимают активное участие в ферментативных и энергетических реакциях в клетках, в том числе и в синтезе белка. В термофильных организмах все эти процессы значительно ускорены. Вместе с тем каких-либо данных в литературе по нуклеиновым кислотам термофильных синезеленых водорослей нам найти не удалось. Для мезофильных же форм синезеленых имеется лишь небольшое число работ, в которых показано, что состав их нуклеиновых кислот тот же, что у других организмов. Содержание нуклеиновых кислот в таких водорослях очень низкое, особенно ДНК<sup>(1,2)</sup>. В последней долгое время не могли количественно определить тимин. Это удалось сделать, применив меченый азот N<sup>15</sup>, который включался в тимин ДНК<sup>(2)</sup>.

Объектом настоящей работы служила чистая культура, свободная от бактерий (полученная от С. В. Горюновой из Института микробиологии АН СССР), термофильной синезеленой водоросли *Mastigocladus laminosus* Cohn.

**Методика.** Для накопления материала водоросли выращивались на минеральной среде следующего состава: Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 0,5 г; KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 0,3 г; MgCl<sub>2</sub> 0,1 г и водные растворы 0,1% FeSO<sub>4</sub> 0,2 мл; 0,01% NaAsO<sub>3</sub> 0,01 мл; 0,01% NH<sub>4</sub>MoO<sub>7</sub> 0,1 мл; 0,01% Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>·10H<sub>2</sub>O 0,2 мл; 0,005% NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> 0,1 мл, насыщенной кремневой кислоты 0,2 мл; 1 л водопроводной воды. Среда стерилизовалась при 1 атм. в течение 30 мин. Затем, после охлаждения, выпавший осадок солей отфильтровывался, и 250 мл прозрачного фильтра наливали в колбы Виноградского емкостью на 500 мл. Перед посевом колбы со средой стерилизовались вторично при тех же условиях. Водоросли выращивались в термостате с люминесцентными лампами теплого белого света при 50—52° в течение 1,5—2 мес. По окончании инкубации культуры проверялись на присутствие в них мертвых клеток методом люминесценции<sup>(3)</sup>. На рис. 1 даны цветные фотографии водорослей, снятых в люминесцентном микроскопе с объективом 90× в монохроматическом свете с длиной волны в 420 мμ. Источником излучения служила лампа ГСВДШ-250. Как известно, живые клетки водорослей в таких условиях светятся красным светом. Мертвых клеток в культуре было очень мало. После микроскопической проверки водоросли отделялись и промывались водой от культуральной среды центрифугированием при 2000 об/мин в течение 15 мин. Затем масса растиралась в ступке с жидким воздухом для разрушения клеток и возможно более полного прекращения действия ферментов и в замороженном состоянии сушилась лиофильным способом. Общая характеристика материала (в процентах на сухой вес)\*:

\* Общий и белковый азот определялись полумикрометодами Кьельдаля и Барнштейна, сера — в виде осадка BaSO<sub>4</sub><sup>(4)</sup>.

N <sub>общ</sub>	N <sub>белк</sub> + N <sub>нукл. кисл.</sub>	N <sub>небелк</sub>	Сера	Зольность
4,14	3,56	0,58	0,62	9,95

**Нуклеиновые кислоты.** Для анализа нуклеиновых кислот мы брали 1 г сухой массы, отмывали от пигментов и низкомолекулярных веществ сначала водой, а потом спиртом, после чего всю обработку и дальней-

шее количественное измерение нуклеиновых кислот проводили по суммированию составляющих их мононуклеотидов так, как это указано в работе (5). В основе метода лежит щелочной гидролиз РНК по Шмидту и Тангаузери. Нами были применены разные концентрации щелочи от 0,3 до 1 N. Наибольший выход мононуклеотидов был получен при гидролизе 0,8 N KOH в течение 18 час. при 37°. Смесь мононуклеотидов разделялась на отдельные компоненты на бумажных электрофореграммах. Электрофорез вели 4—5 час. при 2—0°, 875 в и 0,1 ма. На электрофореграммах было получено пять пятен, содержащих: уридилловую, гауниловую, адениловую, цитидиловую и близкую к ней кислоты. Последняя еще полностью нами не идентифицирована. В РНК синезеленой водоросли *Anacystis nidulans* Бисвосоми и Мьерсом (6) был найден новый цитидиловый мононуклеотид, в котором вместо рибозы присутствовала метилрибоза. Возможно, наш мононуклеотид относится к такому же типу. На рис. 2 дана фо-



Рис. 2. А — электрофореграмма мононуклеотидов РНК: с — старт, х — неизвестный мононуклеотид, 1 — цитидиловая кислота, 2 — адениловая кислота, 3 — гуаниловая кислота, 4 — уридилловая кислота; стрелкой показано направление движения мононуклеотидов. Б — хроматограмма оснований ДНК: 1 — гуанин, 2 — аденин, 3 — цитозин, 4 — тимин; стрелкой показано направление движения растворителя

тография электрофореграммы мононуклеотидов РНК (электрофореграммы и хроматограммы для оснований ДНК снимались в ультрафиолетовых лучах (5)).

**Дезоксирибонуклеиновая кислота.** Гидролиз фракции, содержащей ДНК, проводили как с 72%, так и с 59%  $\text{HClO}_4$  1 час



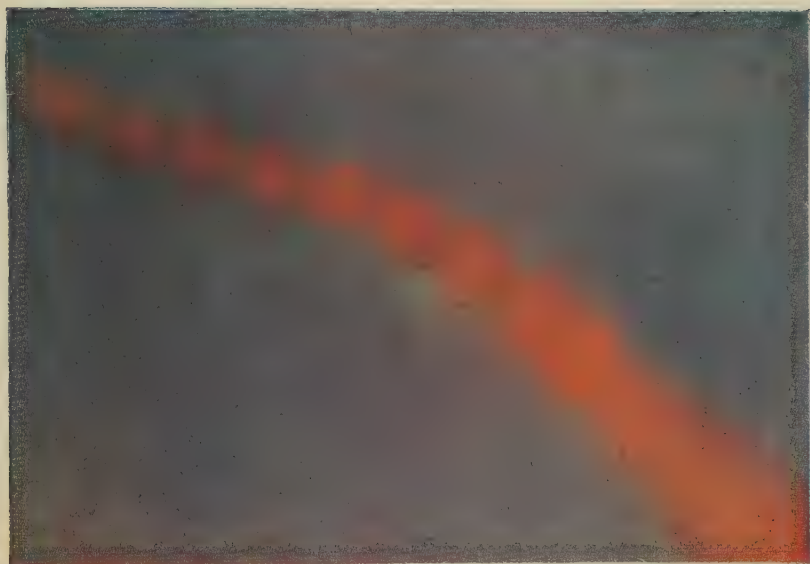
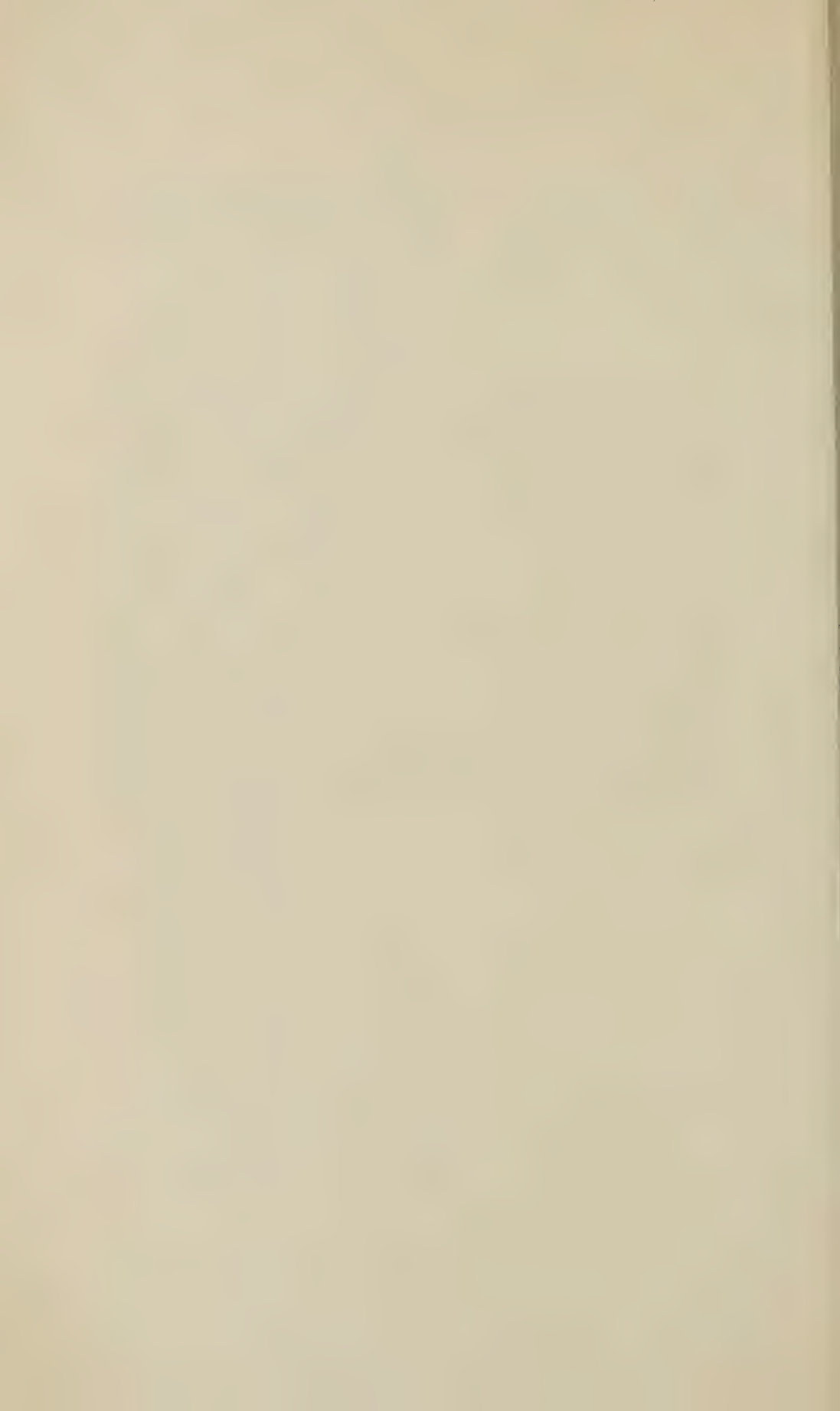


Рис. 1. Свечение термофильной синезеленой водоросли *Mastigocladus laminosus* Cohn. в люминесцентном микроскопе



на кипящей водяной бане. На бумажных хроматограммах смесь оснований была разделена на четыре основания: гуанин, аденин, цитозин и тимин. На рис. 3 приведена фотография хроматограммы.

Из электрофореграмм и хроматограмм мононуклеотиды РНК и основания ДНК элюировались: первые 1 М фосфатным буфером при рН 7,0, вторые 0,1 N HCl. В элюатах концентрация веществ измерялась спектрофотометрически<sup>(3)</sup>. Мононуклеотидный состав нуклеиновых кислот приведен в табл. 1\*.

Ниже дана характеристика нуклеиновых кислот по правилам Чаргаффа<sup>(7)</sup> (нативность (1), отношение пуринов к пиримидинам (2) и тип (3)) \*\*:

Для РНК		Для ДНК	
$\frac{\Gamma + \Upsilon}{\text{А} + \text{Ц}}$	0,96	$\frac{\Gamma + \text{T}}{\text{А} + \text{Ц}}$	1,02 (1)
$\frac{\text{А} + \Gamma}{\text{Ц} + \Upsilon}$	1,21	$\frac{\text{А} + \Gamma}{\Upsilon + \text{T}}$	1,07 (2)
$\frac{\Gamma + \text{Ц}}{\text{А} + \Upsilon}$	1,27	$\frac{\Gamma + \text{Ц}}{\text{А} + \text{T}}$	1,02 (3)

Рис. 3. Хроматограмма углеводов полисахарида фракции ДНК: 1 — уроновые кислоты, 2 — галактоза, 3 — глюкоза, 4 — манноза, арабиноза, 5 — ксилоза, 6 — рибоза, 7 — дезоксирибоза, 8 — рамноза, 9, 10 — x-сахара; стрелкой показано направление движения растворителей

Рис. 4. Хроматограмма аминокислот белка из фракции ДНК: I и III — свидетели, II — опыт; 1 — цистин, 2 — лизин, 3 — гистидин, 4 — аргинин, 5 — аспарагиновая кислота, 6 — серин, 7 — гликокол, 8 — глютаминовая кислота, 9 — треонин, 10 — аланин, 11 — кролин, 12 — тирозин, 13 — метионин, 14 — валин, 15 — лейцин, 16 — изолейцин; стрелкой показано направление движения растворителей

Рис. 3

Рис. 4

Содержание белка и нуклеиновых кислот в водоросли (в процентах на сухой вес) оказалось следующим: белка 21,97, РНК 0,23 и ДНК 0,05.

Из приведенных данных следует, что содержание нуклеиновых кислот в синезеленой водоросли *Mastigocladus laminosus* Cohn. очень низкое. РНК водорослей относится к явно-, а ДНК к слабовыраженному типу Г + Ц, в котором сумма гуанина и цитозина превышает сумму других осно-

\* При расчете молярных процентов сумма всех микромолей мононуклеотидов принимается за 100%, а доля каждого из них выражена в процентах от всей суммы.

\*\* А — аденин, Г — гуанин, Ц — цитозин, У — урацил, Т — тимин.



Таблица 1

Для РНК			Для ДНК		
моноклеотид	% на сух. вес	мол. %	моноклеотид	% на сух. вес	мол. %
Цитидиловая кислота	0,060	27,04	Дезоксицитидиловая кислота	0,0110	24,6
Адениловая кислота	0,058	23,03	Дезоксадениловая кислота	0,0125	25,4
Гуаниловая кислота	0,073	29,59	Дезоксигуаниловая кислота	0,0138	26,0
Уридиловая кислота	0,042	20,34	Дезокситимидиловая кислота	0,0115	24,0

ваний. В РНК пуриновые соединения преобладают над пиримидиновыми. В составе РНК найдено пять моноклеотидов. В ДНК на бумажной хроматограмме удалось получить все четыре составляющие ее основания, в том числе и тимин.

Кроме того, во фракции ДНК, выпадающей в виде фибрилл, нами были определены полисахарид и белок. Состав полисахарида и белка устанавливался после соответствующих гидролизом и разделения смеси простых сахаров и аминокислот на бумажных хроматограммах (<sup>8</sup>). На рис. 3 и 4 приведены фотографии таких хроматограмм. Из рис. 3 следует, что полисахарид состоит из уроновых кислот, галактозы, глюкозы, маннозы, рамнозы, арабинозы, ксилозы и двух неизвестных сахаров. Следы рибозы, возможно, относятся к РНК, а дезоксирибоза — к ДНК. В белке удалось идентифицировать 15 аминокислот. Из них наибольшую долю составляют аргинин и серин.

Нам не удалось отделить полностью полисахарид от ДНК общепринятым методом Кирби (<sup>9</sup>), а также разделить ДНК и белок с помощью электрофореза. Возможно, что полисахарид и белок связаны в комплекс с ДНК. Однако для окончательного суждения необходимы дополнительные данные.

Авторы выражают искреннюю благодарность акад. А. И. Опарину за ценные указания, сделанные им в процессе выполнения нами этой работы.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
21 VII 1960



#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. В. Biswas, *Nature*, **177**, 4498 (1956). <sup>2</sup> W. E. Magel, R. H. Burris, *Am. J. Bot.*, **41**, 177 (1954). <sup>3</sup> С. В. Горюнова, Тр. Инст. микробиол. АН СССР, в. 2, 64 (1952). <sup>4</sup> А. Н. Белозерский, Н. И. Проскуряков, Практическое руководство по биохимии растений, М., 1951. <sup>5</sup> Т. Н. Евреннова, Н. Н. Буффа, Н. В. Кузнецова, *Биохимия*, **24**, 912 (1959). <sup>6</sup> В. В. Biswas, J. Myers, *Nature*, **186**, № 4720, 238 (1960). <sup>7</sup> А. Н. Белозерский, А. С. Спирин, *Усп. совр. биол.*, **41**, 144 (1956). <sup>8</sup> *Papirova chromatografie*, red. I. M. Hais, K. Masek, Praha, 1959. <sup>9</sup> K. S. Kirby, *J. Biochem.*, **66**, 3 (1957).

СЮЙ ТИН-СЕНЬ и М. И. ЛЕРМАН

## ПЕРЕАМИНИРОВАНИЕ МЕЖДУ АМИДАМИ $\alpha$ -АМИНО- И $\alpha$ -КЕТОДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

(Представлено академиком А. И. Опариным 18 X 1960)

Реакции переаминирования представляют универсальный механизм транспорта аминогрупп и синтеза различных аминокислот (<sup>1</sup>).

В последние годы получены доказательства активного участия амидов  $\alpha$ -аминодикарбоновых кислот — аспарагина и глутамина — в реакциях переаминирования (<sup>2</sup>); однако вопрос о реакциях переаминирования между этими амидами и соответствующими амидами  $\alpha$ -кетокислот почти не изучен. В этом отношении известно, что трансаминаза глутамина и препарат печени крысы, содержащий еще и трансаминазу аспарагина, катализирует перенос аминогруппы глутамина на  $\beta$ -амид  $\alpha$ -кетоянтарной (щавелевоуксусной) кислоты (<sup>3,4</sup>).

Обратимость реакций, катализируемых трансаминазой аспарагина (в случае, когда донором  $\text{NH}_2$ -групп служит глутамин) и трансаминазой глутамина, не была до сих пор показана. Разделение трансаминаз амидов и их очистка позволили подойти к решению этих вопросов (<sup>5</sup>).

В настоящей работе сообщается о биосинтезе аспарагина из  $\beta$ -амида  $\alpha$ -кетоянтарной кислоты и глутамина под действием очищенной трансаминазы аспарагина, а также о реакции переаминирования между  $\beta$ -амидом  $\alpha$ -кетоянтарной-4- $\text{C}^{14}$  кислоты и аспарагином, катализируемой трансаминазой глутамина.

### Экспериментальная часть

Нами были использованы очищенные препараты трансаминазы глутамина и аспарагина (<sup>5</sup>) и  $\beta$ -амид  $\alpha$ -кетоянтарной-4- $\text{C}^{14}$  кислоты — АКЯК- $\text{C}^{14}$  (<sup>6</sup>).

В опытах с трансаминазой аспарагина опытные пробы содержали 20  $\mu\text{мол}$ . *L*-глутамина, 50  $\mu\text{мол}$ . амида  $\alpha$ -кетоянтарной кислоты (АКЯК) и 2 мг фермента в 0,6 мл 0,05 *M* вероналового буфера pH 8,4; контрольные пробы содержали вместо *L*-глутамина 20  $\mu\text{мол}$ . *L*-аланина; параллельно ставились и другие необходимые контрольные пробы. Пробы инкубировали 2 часа при 37°.

Белки осаждали кипячением в течение 2 мин.; образующийся аспарагин определяли после хроматографии на бумаге по методу Т. С. Пасхиной (<sup>7</sup>). В опытах с трансаминазой глутамина пробы содержали 50  $\mu\text{мол}$ . *L*-аспарагина, 50  $\mu\text{мол}$ . АКЯК- $\text{C}^{14}$  и 2,0 мг фермента в 0,9 мл 0,05 *M* вероналового буфера pH 8,4; контрольные пробы содержали 20  $\mu\text{мол}$ . *L*-глутамина вместо аспарагина. После осаждения белка надосадочную жидкость пропускали через адсорбционную колонку с катионитом Дауэкс-50 ( $\text{H}^+$ ) ( $25 \times 1,5$  см). Для отделения АКЯК- $\text{C}^{14}$  колонку элюировали сначала водой, собирая на автоматическом коллекторе фракции по 5 мл.

АКЯК выделяется в виде острого пика во фракциях 5 и 6. Для выделения аспарагина колонку элюировали при помощи 1,5 *N* HCl, собирая фракции по 3 мл. Аспарагин был обнаружен во фракциях 27—29.

Полученные растворы, содержащие АКЯК- $\text{C}^{14}$  или *L*-аспарагин, упаривали в вакууме (при 30°) досуха. Остаток, содержащий АКЯК- $\text{C}^{14}$ , раство-

рили в 0,5 мл  $N$  NaOH и оставляли на 10 мин.: к полученному раствору Na-соли АКЯК- $C^{14}$  добавляли 3 мл 1% раствора 2,4-динитрофенилгидразина в 2  $N$  HCl и собирали образующийся 2,4-динитрофенилгидразон АКЯК- $C^{14}$  (4). Количественное определение гидрогена производили по методу Кавалини и др. (8).

Таблица 1

Переаминирование между  $L$ -глутамином и 3-амидом  $\alpha$ -кетоглутаровой кислоты (АКЯК) под действием трансаминазы аспарагина

Состав проб	Синтезировано аспарагина, $\mu$ мол. на пробу
$L$ -глутамин + АКЯК	3,78
$L$ -аланин + АКЯК	2,45
АКЯК	0

Видно, что очищенный препарат трансаминазы аспарагина, не содержащий трансаминазы глутамин, катализирует переаминирование между  $L$ -глутамином и АКЯК, причем более интенсивно, чем реакцию с  $L$ -аланином в тех же условиях. В табл. 2 показано, что очищенный препарат трансаминазы глутамин катализирует переаминирование между аспарагином и АКЯК- $C^{14}$ . В данном опыте в радиоактивный аспарагин было превращено около 7% меченой АКЯК.

А. Майстер, впервые получивший трансаминазу глутамин, не смог доказать, что реакции переаминирования глутамин обратимы (10). Это было обусловлено тем, что  $\gamma$ -амид  $\alpha$ -кетоглутаровой кислоты при физиологических значениях pH циклизуется с утратой  $\alpha$ -кетогруппы; кроме того, кетоамидаза, присутствующая в препарате Майстера, дезамидирует амиды  $\alpha$ -кетокислот.

Современные представления о механизме ферментативного переаминирования позволяют предположить, что трансаминаза глутамин (в альдегидной форме) может обратимо реагировать с  $\alpha$ -аминогруппой аспарагина; следовательно, в присутствии меченой  $C^{14}$  АКЯК можно ожидать появления метки в аспарагине. Это предположение, как видно из табл. 2, полно-

## Результаты и их обсуждение

Полученные нами данные представлены в табл. 1 и 2. Из табл. 1 отчетливо

Таблица 2

Переаминирование между  $L$ -аспарагином и 3-амидом  $\alpha$ -кетоглутаровой-4- $C^{14}$  кислотой (АКЯК- $C^{14}$ ) под действием трансаминазы глутамин

Состав проб	Относит. уд. активность, нмп/мин. $\cdot \mu$ моль		Переаминирование, %
	аспарагин	2,4-динитрофенилгидразон АКЯК	
АКЯК- $C^{14}$ (без фермента)	0	$4,53 \cdot 10^4$	0
АКЯК- $C^{14}$ + аспарагин (с ферментом)	$0,30 \cdot 10^4$	$4,58 \cdot 10^4$	6,7
АКЯК- $C^{14}$ + глутамин (с ферментом)	$4,50 \cdot 10^4$	$4,53 \cdot 10^4$	—

стью подтвердилось. Таким образом, трансаминаза глутамин катализирует обратимую реакцию переаминирования между амидами  $\alpha$ -амино- и  $\alpha$ -кетодикарбоновых кислот. Из наших данных следует (см. табл. 1), что транс-

\* Приносим искреннюю благодарность М. Г. Познякову за помощь в выполнении измерений.



аминаза аспарагина катализирует перенос аминокетогруппы глутамина на кетонал аналог аспарагина, АКЯК. Итак, наши результаты и литературные данные показывают, что трансаминазы амидов способны катализировать биосинтез аспарагина из АКЯК и глутамина или различных природных аминокислот.

Таким образом, реакции переаминирования не только играют выдающуюся роль в синтезе аминокислот, но могут обеспечивать синтез амидов.

### В ы в о д ы

1. Трансаминаза аспарагина катализирует реакцию переаминирования между глутамином и  $\beta$ -амидом  $\alpha$ -кетоянтарной (щавелевоуксусной) кислоты.

2. Трансаминаза глутамина осуществляет реакцию между аспарагином и  $\beta$ -амидом  $\alpha$ -кетоянтарной кислоты.

Институт биологической и  
медицинской химии  
Академии медицинских наук СССР

Поступило  
29 IX 1960

### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> А. Е. Браунштейн, Докл. на IV Международн. биохимич. конгрессе, Вена, 1958. <sup>2</sup> A. Meister, *Physiol. Rev.*, **36**, 103 (1956). <sup>3</sup> A. Meister, P. E. Fraser, *J. Biol. Chem.*, **210**, 37 (1954). <sup>4</sup> М. И. Лерман, С. Р. Мардашев, *Биохимия*, **25**, в. 5 (1960). <sup>5</sup> А. Е. Браунштейн, Сюй Тин-сень, *Биохимия*, **25**, 758 (1960). <sup>6</sup> М. И. Лерман, С. Р. Мардашев, *Биохимия*, **25**, 701 (1960). <sup>7</sup> Т. С. Пасхина, Количественное определение аминокислот с помощью хроматографии на бумаге методом образования медных производных аминокислот с вингидрином, Методические письма, Инст. биол. и мед. химии АМН СССР, в. I, 1960. <sup>8</sup> D. Cavallini, N. Frontali, *Biochim. et Biophys. acta*, **13**, 439 (1954). <sup>9</sup> F. P. W. Winteringham, A. Harrison, R. G. Bridges, *Analyst*, **77**, 19 (1952). <sup>10</sup> A. Meister, *J. Biol. Chem.*, **210**, 17 (1954).

Т. Б. БАТЫГИНА

## ИЗМЕНЕНИЕ МУЖСКИХ ГАМЕТ В ХОДЕ ОПЛОДОТВОРЕНИЯ У ПШЕНИЦ

(Представлено академиком В. Н. Сукачевым 13 VII 1960)

В результате изучения процесса оплодотворения у пшениц было установлено<sup>(1)</sup>, что им свойствен премитотический тип оплодотворения. В настоящей работе более подробно описывается весь цикл изменения спермиев от возникновения их до слияния с женскими ядрами у различных видов пшениц.

Спермии в пыльцевом зерне пшеницы имеют вид, как уже указывалось<sup>(1)</sup>, слегка вытянутых и заостренных с одной стороны тел и находятся в стадии телофазы\* (рис. 1).

Размеры мужских элементов, так же как и женских, увеличиваются в соответствии с возрастающим числом хромосом в полиплоидном ряду видов пшениц (ср. рис. 2). Форма спермиев у пшениц с момента их возникновения в пыльцевом зерне до попадания их в пыльцевую трубку изменяется (рис. 1). Изменение это продолжается и позднее, когда они находятся уже в пыльцевых трубках в тканях пестика и в зародышевом мешке, причем изменения эти подобны тем, какие наблюдались для видов *Crepis*<sup>(8, 9, 10)</sup>.

Прорастание пыльцы на рыльце пшениц начинается через 5—15 мин. после опыления (при температуре 25—27°). В пыльцевых трубках, растущих в тканях пестика, спермии каждой пары могут различаться по своему внешнему виду и в разных пыльцевых трубках лежать на разных расстояниях друг от друга; даже в одной и той же пыльцевой трубке они могут менять свои расстояния по мере ее продвижения. В пыльцевых трубках, находящихся в женских тканях, спермии в основном более сильно вытягиваются и имеют червеобразную, лентовидную форму. Иногда же они так сильно деспирализуются, что часто вытягиваются в длинную тонкую нить (рис. 2 б, в). Пыльцевые трубки проходят в ткани пестика, раздвигая его плотно сомкнутые клетки, вызывая их деформацию, а при массовом прорастании — и разрушение.

У пшениц спермии вместе с пыльцевым содержимым, попав в зародышевый мешок (через 15—20 мин. после опыления), по-видимому, некоторое время задерживаются в синергиде и претерпевают дальнейшие изменения (рис. 3 а). Попадая несколько позже в пространство между женскими клетками, спермии расходятся в противоположных направлениях, причем один из них попадает в центральную клетку, другой — в яйцеклетку. Спермий у пшениц довольно долго (около 1 часа) находится в цитоплазме яйцеклетки, прежде чем он придет в контакт с ее ядром, в связи с чем удается проследить здесь ряд фаз его дальнейших превращений (рис. 3 в — д). В цитоплазме яйцеклетки спермий начинает разрыхляться, и в этот период особенно отчетливо видна его структура. Растворение спермия на женских ядрах, как правило, начинается с широкого конца, который быстрее разрыхляется и раньше теряет свои очертания (рис. 3 ж — л). При более сильной деспирализации хроматиновых нитей спермия наблюдается появление мужского ядрышка (рис. 3 н — р). Таким образом, спермий, подобно тому как это имеет место у *Crepis*<sup>(3-6)</sup>, под влиянием покоящихся в это время женских клеток переходит от телофатического со-

\* Исследованный материал фиксировался хром-ацет-формолом по С. Навашину (10 : 4 : 1); для окраски применялась реакция Фельгена с подкраской лихтрюн.

стояния к покоящемуся, заканчивая свой цикл развития. После окончательного слияния спермия с ядром яйцеклетки вся система впадает в покой.

Процесс погружения и превращения спермия в центральной клетке (рис. 4) сходен с таковым в яйцеклетке, но происходит значительно быстрее.

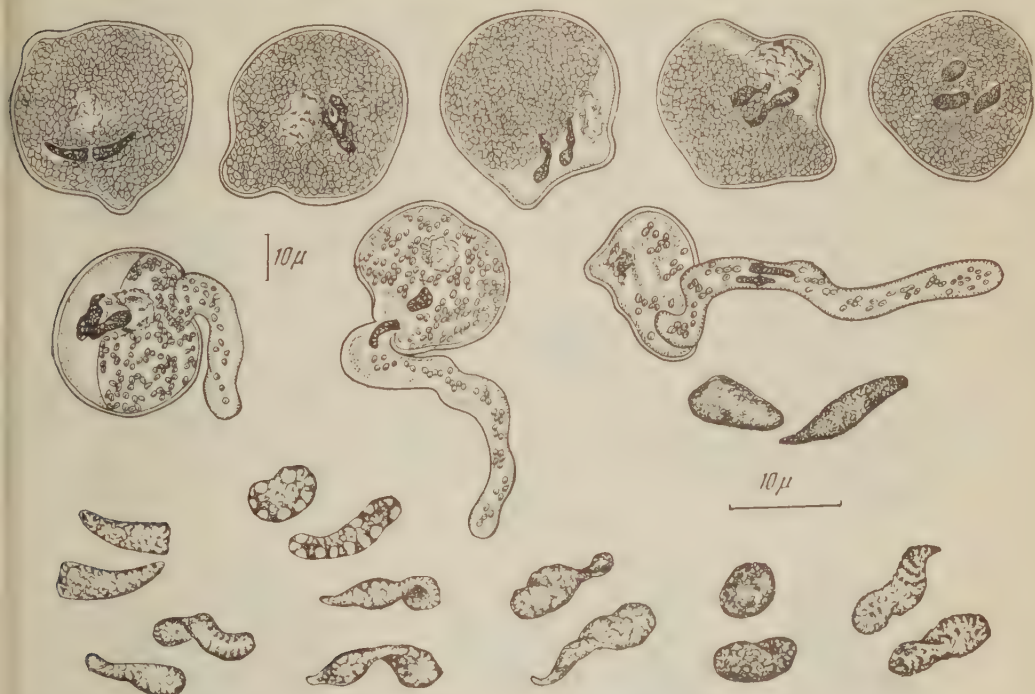


Рис. 1. Пыльцевые зерна *T. discosum* незадолго и во время прорастания, в которых видны спермии, сифоногенное ядро и крахмальные зерна. Внизу — спермии из различных пыльцевых зерен

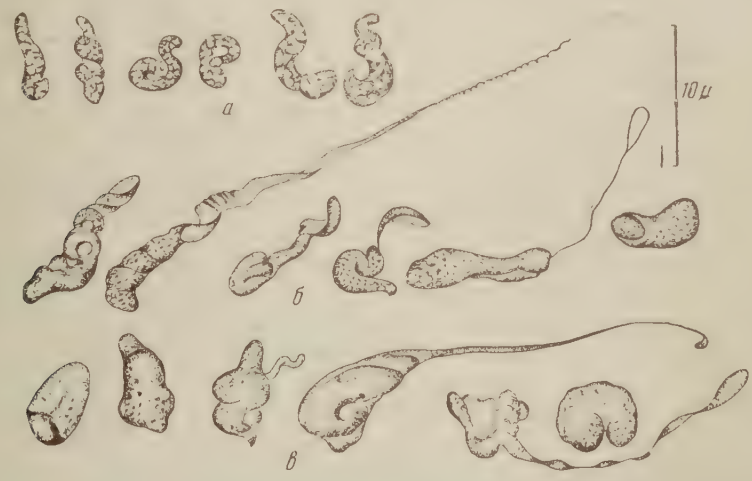


Рис. 2. Спермии из пыльцевых трубок, растущих в тканях пестика вскоре после опыления. а — *T. monosossum*, б — *T. discosum*, в — *T. vulgare*

К моменту контакта со спермием полярные ядра у пшениц не слиты и спермий погружается в одно из них, обычно в то, которое лежит ближе по пути его движения; встречаются, однако, случаи растворения спермия сразу в обоих полярных ядрах, когда спермий приходит в контакт с ними на



их общей границе (рис. 4 а, б, д). Сходное явление наблюдалось и у *Scilla sibirica* (11).

Из анализа поведения спермиев в яйцеклетке и в центральной клетке следует, что спермии одной и той же пары очень сходны и совершают одинаковый путь превращений, но различными темпами. Растворение спермия в ядре яйцеклетки у пшеницы длится 4—5 час., в то время как в полярных ядрах этот процесс происходит всего за 1,5—2 часа. Различен также и пе-

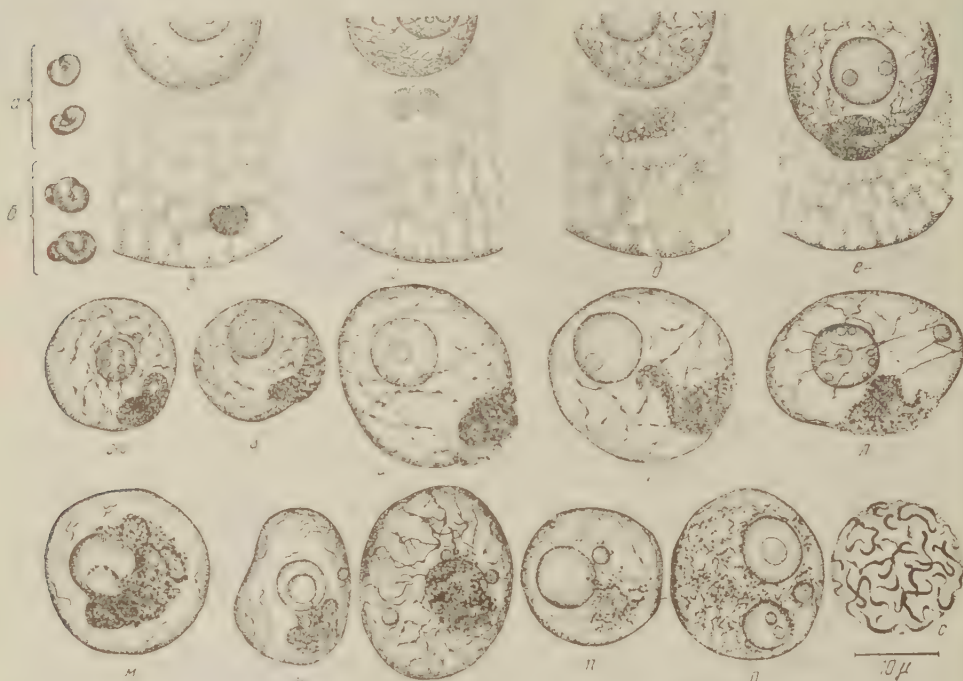


Рис. 3. Последовательные фазы изменения формы и структуры спермия от момента вхождения в зародышевый мешок до полного растворения в ядре яйцеклетки. а — спермий из района синергиды (*T. dicoccum*); б — спермий из пространства между двумя неоплодотворенными женскими клетками (*T. vulgare*); в — д — спермий в яйцеклетке (дана ее терминальная часть) (*T. vulgare*); е — з — спермий в контакте с женским ядром (е — *T. vulgare*, ж, з — *T. топососсум*); и — п — растворение спермия в ядре яйцеклетки (и, л, о — *T. vulgare*, ж — *T. топососсум*, м — *T. dicoccum*); р — покоящееся ядро зиготы (*T. dicoccum*); с — профазы ядра зиготы (*T. топососсум*)

риод покоя: в зиготе он длится около 18 час., а в зачатке эндосперма — всего лишь 0,5—1 час, в связи с чем в зачатке эндосперма стадию покоя довольно трудно обнаружить. Последнее обстоятельство, по-видимому, и явилось одной из причин того, что Сакс (12) не обнаружил в полярных ядрах клетки зачатка эндосперма у пшеницы после объединения их с мужским ядром периода покоя, а изображает сразу наступление профазы деления.

Клетка зачатка эндосперма вступает в профазу деления через 3—4 часа после опыления, причем хотя спермий и впадает в покой внутри полярных ядер, его хроматин вступает в профазу раздельно и несколько раньше хроматина полярных ядер: в силу этого в полярных ядрах (которые к этому моменту объединяются друг с другом) в том месте, где спермий впал в состояние покоя, отчетливо можно различить отдельную профатическую фигуру мужского ядра (рис. 4 и, к). Возможно, что у пшеницы в полярных ядрах мужской хроматин не успевает в полной мере и равномерно распределиться по всему объему ядра вследствие относительно короткого периода покоя, так как в яйцеклетке, где период покоя около 18 час., такого различия в профазе между мужским и женским хроматином не замечается (рис. 3 с). Отличие мужских хромосом от женских видел у пшеницы и Сакс (12) —

вплоть до метафазы первого деления эндосперма, однако мы в метафазе этого различия уже не видим (рис. 4 л).

Таким образом, как это было уже отмечено для ряда покрытосемянных (<sup>1</sup>, <sup>3-6</sup>, <sup>11</sup>), различные условия в столь разных женских клетках, как яйцеклетка и центральная клетка, заставляют относительно



Рис. 4. Последовательные фазы изменения формы и структуры спермий от момента подхода к полярным ядрам до полного растворения и дальнейшего развития ядра зачатка эндосперма. а, б — спермий на границе двух полярных ядер; в — спермий в контакте с одним из полярных ядер; г, е, ж — спермий, объединяющийся с одним полярным ядром; д — спермий, объединяющийся сразу с обоими полярными ядрами; з — покоящееся ядро клетки зачатка эндосперма; и, к — профазы в ядре клетки зачатка эндосперма; л — метафаза ядра клетки зачатка эндосперма. а — д, з, к — *T. vulgare*; е, ж, л — *T. топососсит*. В а и з видны остатки цитоплазмы, захваченной полярными ядрами при их объединении; в и видно 23 «дополнительных ядрышка», которые появляются незадолго до образования профазы; в профазе первого деления эти «дополнительные ядрышки» растворяются раньше основных ядрышек, имеющих хромосомное прохождение. По размеру и окраске дополнительные ядрышки как при своем появлении, так и позже отличаются от основных

сходный процесс впадения спермиев в покоящееся состояние — так же как и протекание этого состояния и выход из него, характерно выраженный в ряде превращений, — проходить с различной скоростью, в связи с чем в каждый данный момент обнаруживаются различные морфо-физиологические выражения этого процесса в обеих клетках.

Ботанический институт им. В. Л. Комарова  
Академии наук СССР

Поступило  
21 VI 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Е. Н. Герасимова-Навашина, Т. Б. Батыгина, ДАН, **124**, № 1, 223 (1959).
- <sup>2</sup> Е. Н. Герасимова-Навашина, ДАН, **57**, 395 (1947).
- <sup>3</sup> Е. Н. Герасимова-Навашина, Тр. Бот. инст. АН СССР, сер. 7, в. 2 (1951).
- <sup>4</sup> Е. Н. Герасимова-Навашина, Тр. Бот. инст. АН СССР, сер. 7, в. 3 (1952).
- <sup>5</sup> Е. Н. Герасимова-Навашина, Диссертация, Л., 1954.
- <sup>6</sup> Е. Н. Герасимова-Навашина, Бот. журн., **42**, 1654 (1957).
- <sup>7</sup> K. Schnarf, Planta, **27**, 450 (1937).
- <sup>8</sup> Е. Н. Герасимова-Навашина, ДАН, **56**, 643 (1947).
- <sup>9</sup> Е. Н. Герасимова-Навашина, ДАН, **57**, 285 (1947).
- <sup>10</sup> H. Gerassimova, Cellule, **42**, 103 (1933).
- <sup>11</sup> Е. Н. Герасимова-Навашина, Т. Б. Батыгина, Бот. журн., **43**, 7 (1958).
- <sup>12</sup> K. Sax, Genetics, **3**, 309 (1918).

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

П. В. ЛЕБЕДЕВ и Н. С. МЕЛЬНИК

**ВЛИЯНИЕ АЗОТА И ИНТЕНСИВНОСТИ СВЕТА НА КУЩЕНИЕ  
И ПРОДУКТИВНОСТЬ ТИМОФЕЕВКИ ЛУГОВОЙ  
(PHLEUM PRATENSE L.)**

(Представлено академиком А. Л. Курсановым 6 X 1960)

Многолетние луговые злаковые травы отличаются от однолетних продолжительностью своей побегообразовательной способности. Продуктивность этих растений обуславливается главным образом интенсивностью их кущения. Энергия кущения злаков, как известно, зависит от природы самих растений и от условий их произрастания.

Природные особенности кущения многолетних луговых злаковых трав разных биологических групп подробно исследованы В. Р. Вильямсом. Вопросы экологии кущения отдельных видов луговых злаков до сих пор изучены совершенно недостаточно. Экспериментальных работ о степени влияния отдельных экологических факторов, в частности высоких доз азота и интенсивности света, на процесс кущения луговых злаковых трав сравнительно мало (1-3). Знание же экологии кущения многолетних кормовых злаков необходимо для более глубокого понимания закономерностей этого процесса и разработки путей их использования в целях повышения продуктивности растений.

Для выяснения вопроса о степени влияния высокой дозы азота и интенсивности дневного света на энергию кущения и продуктивность луговых злаковых трав в 1959 г. нами поставлен вегетационный опыт с тимopheевкой луговой. Опыт проводился в вегетационном домике ботанического сада Уральского университета (г. Свердловск).

Растения выращивались в глиняных сосудах при влажности почвы в 80% от полной влагоемкости. Сосуды набивали дерново-подзолистой почвой по 7 кг на сосуд. Почва содержала гумуса 4,3%, общего азота 0,21% и гидролизуемого азота 0,015%, рН солевой вытяжки почвы 5,5. Высота сосудов 23 см, площадь поверхности почвы 340 см<sup>2</sup> и объем почвы 5355 см<sup>3</sup>.

Опыт проводили по следующей схеме: 1) растения выращивали без внесения азота при полном дневном свете (контроль); 2) с внесением азота при полном дневном свете; 3) с внесением азота, но при понижении интенсивности дневного света на 30% (затенение марлей); 4) с внесением азота, но при понижении интенсивности дневного света на 60% (затенение бязью). Повторность 10-кратная.

В каждом сосуде выращивали по одному растению. Азотное удобрение вносили после появления всходов в форме аммиачной селитры из расчета 1 г азота на сосуд. Влажность почвы, предусмотренную схемой опыта, поддерживали поливом сосудов по весу. Интенсивность света определяли люксометром.

В процессе наблюдения учитывали: 1) образование побегов; 2) отмирание побегов; 3) число живых побегов. Все образующиеся побеги отмечали колечками из алюминиевой проволоки с очередным порядковым номером соответственно появлению побега. В конце вегетационного периода определяли сырой и воздушно-сухой вес надземной массы и корней.



Проведенные наблюдения показали, что тимфеевка луговая в год посева прошла все фазы развития. Продолжительность периода от появления всходов до начала колошения составила 35—40, а до цветения 60—65 дней. Внесение высокой дозы азота не оказало влияния на темп развития растений, а понижение интенсивности дневного света на 30 и 60% замедлило развитие на 4—5 дней.

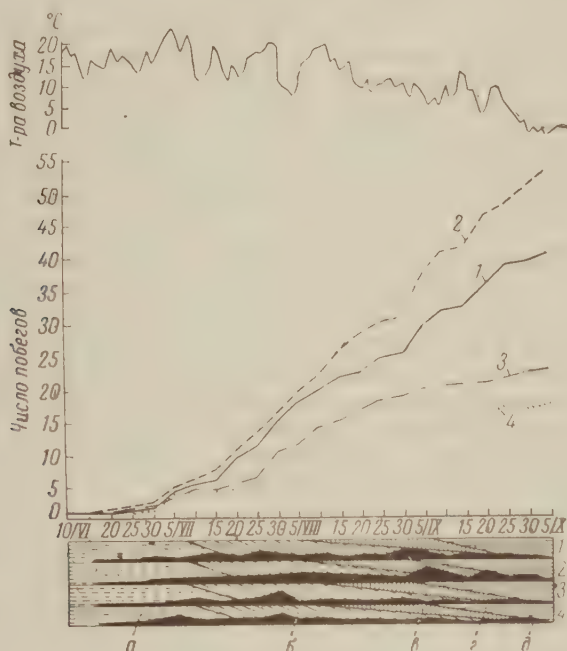


Рис. 1. Динамика побегообразования тимфеевки луговой в первый год жизни: 1 — контроль, 2 — внесение азота и полный дневной свет, 3 — внесение азота и понижение интенсивности света на 30%, 4 — внесение азота и понижение интенсивности света на 60%; а, б, в, г — фазы развития, соответственно — вегетативная, колошения, цветения, плодоношения; д — интенсивность кущения

Кущение растений началось через месяц после появления всходов, при разворачивании пятого листа осевого побега, и наиболее интенсивно проходило у растений в сосудах с внесением азота при полном дневном свете. Растения в сосудах с внесением азота, но при понижении интенсивности дневного света кустились значительно слабее (рис. 1). Следовательно, недостаток дневного света угнетающе влияет на кущение тимфеевки луговой.

В контроле и в сосудах с внесением азота при полном дневном свете растения кустились интенсивно и непрерывно в течение всего вегетационного периода. При понижении интенсивности дневного света процесс кущения растений в начале их колошения заметно ослабился, но затем в этой же фазе побегообразование резко усилилось и продолжалось до конца вегетации.

Таким образом, внесение высокой дозы азота стимулирует, а понижение интенсивности дневного света, наоборот, сильно ослабляет энергию кущения тимфеевки луговой. При затенении интенсивность кущения растений в 2—3 раза слабее, чем в контроле и в сосудах с внесением азота при полном дневном свете. При ослаблении интенсивности света на 30% энергия кущения по сравнению с контролем снизилась на 43%, а при ослаблении света на 60% снижение энергии кущения составило 56%. Азот и интенсивность дневного света, как экологические факторы, оказали влияние не только на

энергию кущения, но и на генеративное развитие растений. Обильное снабжение тимopheевки луговой азотным питанием несколько увеличило, а понижение интенсивности света резко снизило количество генеративных побегов. Если в контроле на одно растение приходилось 11,2, во втором варианте 13,6 генеративных побегов, то в третьем варианте их было только 4,4, а в четвертом 3,4 побега на растение. Доля генеративных побегов по отношению к общему количеству их на растение соответственно выразилась в 29; 24,5 и 19%. Таким образом, хотя высокая доза азота и увеличивает абсолютное количество генеративных побегов, доля последних по отношению к общему числу побегов на растение все же несколько снижается. Понижение интенсивности дневного света приводит к резкому уменьшению абсолютного числа генеративных побегов и к сокращению процента их содержания. Следовательно, внесение высоких доз азота и понижение интенсивности света задерживает переход вегетативных побегов в генеративное состояние.

В связи с нарастанием количества побегов прогрессивно возрастает и число листьев на растении. На осевом побеге развевывался один лист в пять дней. С вступлением растений в фазу кущения листообразование резко возрастало, и в период наиболее интенсивного побегообразования за такой же период времени образовывалось от 8 до 15 листьев на растение. В начале фазы цветения в среднем на одно растение в контроле приходилось 59,1, во втором варианте 64,3, а при затенении 40,6 и 32,8 живых листьев; к концу вегетации количество живых листьев возросло и на одно растение приходилось, соответственно, 67; 122; 73 и 37.

Внесение высокой дозы азота при полном дневном свете, стимулируя кущение растений, положительно влияет и на прирост их общей надземной массы, но несколько ослабляет рост корней (табл. 1).

Понижение интенсивности дневного света ослабляет энергию кущения тимopheевки и снижает ее продуктивность. Однако недостаток света сильнее ослабляет ростовые процессы корней, чем надземной массы. При понижении

Таблица 1

Воздушно-сухой вес надземной массы и корней тимopheевки луговой (в граммах на 1 растение)

Вариант	Вес надземной массы		Вес корней	
	г	%	г	%
1. Контроль	25,0	100	11,0	100,0
2. Внесение азота и полный дневной свет	27,5	110	8,2	74,5
3. Внесение азота, но с понижением интенсивности света на 30%	19,0	76	4,5	40,3
4. Внесение азота, но с понижением интенсивности света на 60%	5,5	22	0,4	3,6

интенсивности дневного света на 30% вес надземной массы растения по сравнению с контролем уменьшился на  $\frac{1}{4}$ , а вес корней в 2,5 раза. При понижении интенсивности света на 60% вес надземной массы растения снизился в 4 с лишним раза, а корневой массы в 28 раз.

Обильное снабжение тимopheевки луговой азотным питанием оказало влияние и на содержание в ней общего азота. Внесение аммиачной селитры повысило содержание общего азота в надземной массе растений с 2,18 до 2,78%.

В прямой зависимости от интенсивности ростовых процессов корней находится и коэффициент корневой насыщенности почвы. Наибольшим он оказался у контрольных растений. Внесение высокой дозы азота привело к некоторому снижению корневой массы растений. Понижение интенсивности дневного света резко уменьшило корневую массу, а следовательно — и коэффициент корневой насыщенности почвы.

Таким образом, внесение высокой дозы азота стимулирует кущение тимopheевки луговой и повышает вес надземной массы растений, но несколько ослабляет прирост общей массы корней. Понижение интенсивности дневного света угнетающе влияет на процесс кущения тимopheевки и резко снижает вес надземной массы и корней. Однако недостаток света в более сильной степени угнетает рост корней, чем рост надземной массы. Следовательно, азот и свет как экологические факторы оказывают большое влияние на кущение и продуктивность тимopheевки луговой и вызывают изменения в корреляции ростовых процессов надземной массы и корней. Проявляющиеся особенности ростовых процессов и корреляционных изменений представляют ответную реакцию растения на условия его произрастания.

Уральский государственный университет  
им. А. М. Горького

Поступило  
1 X 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> С. П. Смелов, Биологические основы луговодства, 1947, стр. 89. <sup>2</sup> Дж. Левин, У. Кеннеди, Х. Грей, Использование и улучшение сенокосов и пастбищ, 1956, стр. 193. <sup>3</sup> J. Revaу, Poľnohospodárstvo, 3, № 4 (1956).



Э. И. СЛЕПЯН

## ТИПЫ ПОЧКОВЫХ ТЕРАТ, ВЫЗЫВАЕМЫХ ЧЛЕНИСТОНОГИМИ, И ИХ СТРУКТУРНЫЕ РАЗЛИЧИЯ

(Представлено академиком В. Н. Сукачевым 15 VII 1960)

Среди новообразований, вызываемых членистоногими на растениях, следует различать галлы и тераты. Галлы — тканевые новообразования, появляющиеся на части органов при локальном разрастании их тканей. Тераты — новообразования из ненормально развивающихся и разрастающихся органов с патологической тканевой дифференциацией, сохранивших лишь общий план нормальной организации<sup>(1)</sup>. Наиболее обычны почковые тераты, образующиеся за счет вегетативных и генеративных почек. В последних генеративные структуры обычно уничтожаются тератообразователями. Мы выделяем 9 типов почковых терат.

I. Пролификационные тераты (рис. 1 А) — простейшие повреждения одиночных почек, вызванные быстрым усилением и прекращением их темпа роста под влиянием экзопаразитических возбудителей — *Caillardia* (*Psyllidae*) на *Haloxylon* и др. Рост и дифференциация тканей у листьев при тератогенезе длительнее, чем у оси. Листья терат могут быть крупнее листьев нормальных побегов (на пустынных *Chenopodiaceae*). Их быстрый рост разрушает гистогенетические корреляции, что нарушает дифференциацию мезофилла и васкулярной системы. Возбудители обитают между листьями тераты.

II. Капсулярные тераты (рис. 1 Б) — сложные повреждения одиночных или сближенных (тогда нередко с фасциацией) почек, вызываемые гемикриптопаразитическими *Itonididae* (*Asiodiplosis hirta* Mar.), *Cynipidae* (*Andricus foecundatrix* Hart.) и др. В одной почке до трех личинок. Каждая из них создает в оси вертикальную полость с привершинным отверстием. Паренхима оси при тератообразовании разрастается, но число слоев клеток в стенках полости мало, так как они уничтожаются вредителем. Клетки вокруг полости мельче и богаче плазмой. К периферии они гипертрофируются. В середине стенок дифференцируются склериды, образующие вокруг полости защитную капсулу. При формировании тераты проводящая система почек фрагментируется; листья, прикрывающие отверстие капсулы сверху, нередко сростаются, в боковых листьях часто одревесневает эпидермис и мезофилл, дифференциация которого на столбчатую и губчатую паренхиму обычно не происходит. На ряде растений (*Artemisia*, *Tamarix*) листья терат часто мельче нормальных, и имеет место их патологическая полимеризация.

III. Карпоидные тераты (рис. 1 В) — сложные повреждения отдельных почек (в каждой — одна личинка) с недоразвитыми листьями, вызываемые эндопаразитическими *Itonididae* (ряд *Urophora*, *Rhopalomyia* и др.). Личинки создают в центре разрастающейся паренхимы оси полость, которая может полностью окружаться делящейся тканью. Вокруг нее образуется нутритивная зона мелких меристемоподобных клеток, к периферии от которых дифференцируется концентрическая защитная зона склерид. Над-склерейдная паренхима разрастается и в 3—5 раз превышает по объему меристемоподобную и склерейдную ткани. Она обильна межклетниками,

клетки ее тонкостенны и бедны цитоплазмой. Проводящая система терат представлена фрагментами проводящих пучков почки и спиральными сосудами и трахеидами, дифференцировавшимися при тератогенезе. Топогра-

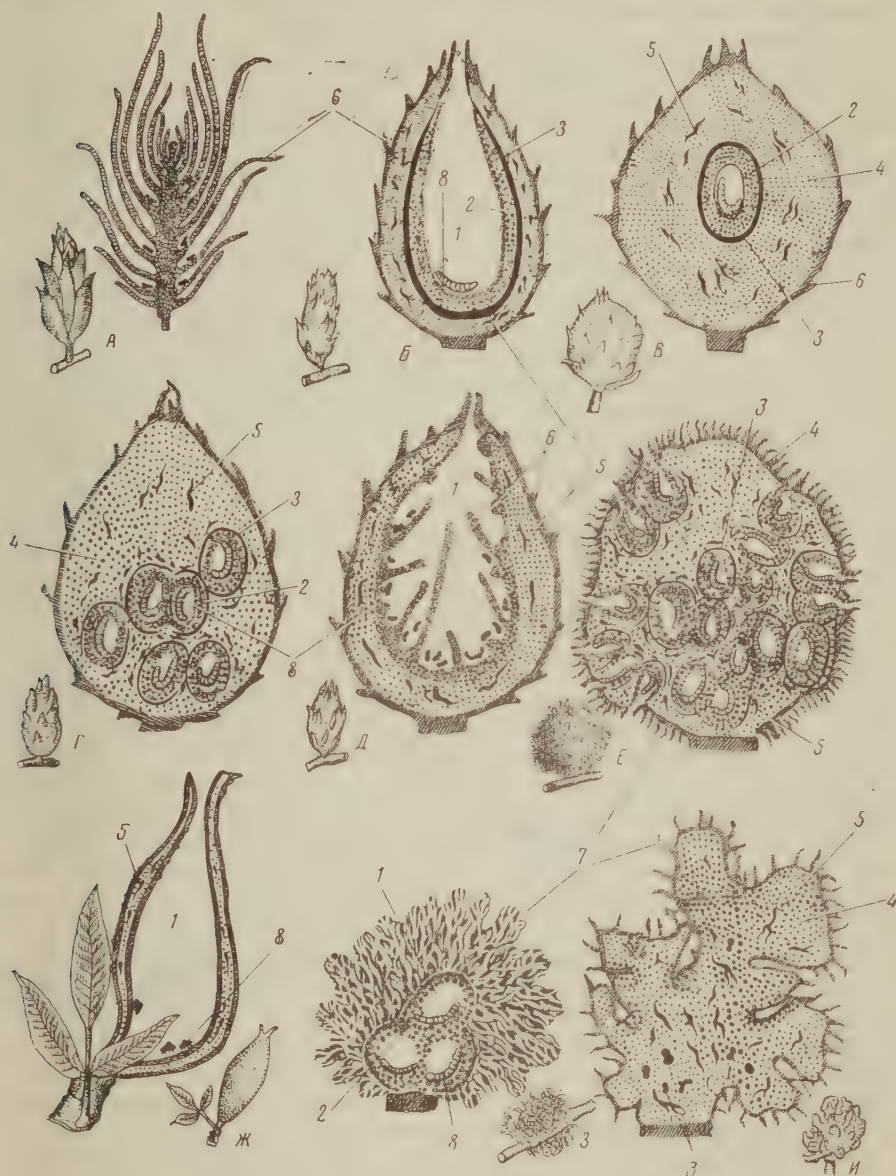


Рис. 1. Общий вид и внутреннее строение (на разрезе) терат различных типов: А — пролификационной, Б — капсулярной, В — карповидной, Г — однопочковой многополостной, Д — гипантиевидной, Е — фасцированной, Ж — фоллиарной, З — трихомной, И — тератомы. 1 — полость, 2 — вторичная меристема, 3 — склереиды, 4 — паренхима, 5 — васкулярные элементы, 6 — листья, 7 — трихомы, 8 — тератообразователи

фию тканей терат можно сопоставить с таковой сочных плодов: склереидную зону — с косточкой, а надсклереидную паренхиму — с перикарпием (отсюда наименование типа).

IV. Однопочковые многополостные тераты (рис. 1 Г) — сложные погрешения с недоразвитыми листьями, вызываемые гемикрипто- и эндопаразитическими Phylloxeridae (ряд Adelges, Sacchiphantes), Itonididae (Asiodiplosis deserta Mar.) и др., создающими в разрастающейся паренхиме оси



полости. Внутренние из них изолируются делящейся тканью от внешней среды. Стенки полостей образованы мелкоклеточной меристемоподобной паренхимой, над которой могут (в тератах *Itonididae*) дифференцироваться концентрические защитные зоны склереид или, вследствие радиального деления клеток, вторичная меристема в виде многослойных поясов. При тесном расположении полостей вокруг них меристематизируется вся паренхима, нередко расслаивающаяся. К периферии от полостей интенсивность меристематизации уменьшается; клетки здесь гипертрофированные, тонкостенные, бедные плазмой. Проводящая система терат образована фрагментами проводящих пучков почек, расположенных вокруг полостей прерывистыми кольцами, и дифференцировавшимися в очагах меристематизации спиральными сосудами и трахеидами.

V. Гиантневидные тераты (рис. 1 Д) — сложные повреждения одиночных почек с недоразвитыми наружными листьями, вызываемые гемикриптопаразитическими *Eriophyidae*. Клещи вызывают разрастание паренхимы оси и создают в ее центре вертикальную полость с привершинным отверстием. Клетки стенок ее вследствие деления уменьшаются в размерах, обогащаются плазмой, и вокруг полости возникает зона вторичной меристемы. На ее пограничной поверхности закладываются эмбриональные бугорки, образующие листовидные структуры. Имеет место инвертированная гистогенетическая полярность. У мезофилла этих структур могут быть черты нормальных листьев. В паренхиме, расположенной над вторичной меристемой, много межклетников, клетки ее гипертрофированы, тонкостенны и бедны плазмой. Проводящая система терат представлена фрагментами проводящих пучков почек. Терат в известной мере напоминает гипантии *Rosa*, на внутренней поверхности которых закладываются плодолистики.

VI. Фасцированные многокапсульные тераты (рис. 1 Е) — сложные повреждения, вызываемые чаще гемикрипто- и эндопаразитическими *Itonididae* (*Asiodiplosis salsolii* Mar.) и *Cynipidae* (*Rhodites rosae* L.), приводящими к разрастанию и срастанию сближенных почек — к фасциации. Листья почек при тератогенезе недоразвиваются, они имеют вид игл с недифференцированным мезофиллом. Вместо них часто возникает густой трихомный покров. В разрастающейся паренхиме осей личинки создают полости. В стенках их вследствие пролиферации образуется нутритивная зона вторичной меристемы, а над ней — концентрические пояски склереид — капсулы. Объем этих капсул может увеличиваться, что приводит после их соединения к созданию мощной защитной зоны. К периферии от полостей паренхима губчатая, с гипертрофированными, тонкостенными и бедными плазмой клетками. Проводящая система образована в тератах фрагментами проводящих пучков почек и дифференцировавшимися спиральными сосудами и трахеидами и имеет вид прерывистых поясков вокруг полостей. Между срастающимися внутренними листьями периферических почек тератообразователи создают полости, сообщающиеся со средой.

VII. Фолиарные тераты (рис. 1 Ж) — сложные повреждения гемикриптопаразитических *Aphididae* (*Pemphigus cornicularius* Pass.), уничтожающих ось почки и вызывающих срастание и разрастание ее листьев (отсюда наименование типа). Тераты имеют мешковидный облик с привершинным отверстием и обширной полостью. Стенки их образованы губчатым недифференцированным мезофиллом, клетки которого к концу развития тлей могут одревесневать. Проводящая система представлена деформированными пучками листьев.

VIII. Трихомные тераты (рис. 1 З) — повреждения одиночных или сближенных почек с недоразвитыми листьями, вызываемые гемикриптопаразитическими *Itonididae* (*Boucheela*, *Rhopalomyia navasi* Tav. и др.). Каждую почку поражает одна личинка, создающая в оси полость с привершинным отверстием. Вокруг нее образуется узкая зона нутритивной паренхимы. На поверхности терат формируется густой покров из длинных волосовидных трихом.



IX. Почковые тератомы (рис. 1 И) — сложные повреждения многих почек с явлениями фасциации, с анархизированным разрастанием и с катаплазматической организацией, вызываемые экзо- и гемикриптопаразитическими Egiophyidae. Вследствие их сосания сближенные почки разрастаются и срастаются, нередко одновременно с этим пролиферируют перидерма и коровая паренхима прилегающих участков стебля. Морфологические отличия чешуй и оси почки теряются. Вокруг внутритканевых эндостаций клещей образуются очаги вторичной меристемы. Эпидермис почек часто образует трихомы, или пролиферирует, или же клетки его гипертрофируются, как и клетки основной паренхимы. Проводящая система тератом представлена фрагментами проводящей системы почек, нередко стебля и вновь дифференцировавшимися спиральными сосудами и трахеидами. Стеблевой камбий в районе тератогенеза откладывает клетки типа паренхимных. Склеренхимные волокна при образовании тератомы разрушаются. На поверхности тератом наблюдается опробковение. Организационно почковые тератомы сравнимы с тератомами животных и человека. В патологической анатомии последних под тератомами понимают смешанные опухолевидные образования, возникшие вследствие нарушения формирования тканей в эмбриогенезе (<sup>2</sup>). Ближе почковые тератомы напоминают гамартомы, которым свойственно неправильное соотношение тканей при развитии.

В заключение укажем, что многие тераты одного типа имеют неродственных возбудителей. Это говорит о полифилетическом переходе к обитанию в почках, превращенных фитофагами в процессе эволюции паразитарной специфичности в гостальные биотопы с различными эндостациями. Способность к пролиферации и метаплазии, богатые питательными веществами меристема и паренхима, а также ряд других особенностей почек (их влагоносность, возможность укрыться в них и т. д.) и привлекли к почкам тератообразователей — обычно примитивных представителей своих отрядов. Фитофаги, ставшие возбудителями почковых терат, не вымирают, но процветают, что подкрепляет взгляд на почки как на эволюционно выгодные экологические ниши.

Ботанический институт им. В. Л. Комарова  
Академии наук СССР

Поступило  
12 VII 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Э. И. С л е п я н, Тез. докл. Четвертого съезда Всесоюзн. энтомол. общ. АН СССР, 28 янв.—3 февр., 1959 г., 1, Л., 1959. <sup>2</sup> А. И. А б р и к о с о в, А. И. С т р у к о в, Патологическая анатомия, 1, М., 1953.

М. И. КОНСТАНТИНОВА

ФОРМИРОВАНИЕ МУСКУЛАТУРЫ В ПРОЦЕССЕ  
МОРФОГЕНЕЗА *HARMOTHOE IMBRICATA* L. (POLYCHAETA)

(Представлено академиком Е. Н. Павловским 26 IX 1960)

Вопрос смены ресничного движения мускульным в процессе морфогенеза полихет освещен в литературе недостаточно. Пытаясь проследить момент смены ресничного движения мускульным и последующее развитие мускулатуры у полихет, мы исходили из известного положения <sup>(1)</sup>, что только образ жизни активного охотника обеспечивает всестороннее развитие животного. Для изучения была выбрана полихета *Harmothoe imbricata* (сем. Aphroditidae), которая и в личиночном и во взрослом состоянии ведет образ жизни активного охотника. Материал собирался на Беломорской биостанции Московского университета весной 1959 г. Пелагические личинки *H. imbricata* на различных стадиях развития фиксировались горячей сулемой с уксусной кислотой. Препараты изготовлялись с помощью целлоидин-парафиновой методики, позволяющей точно ориентировать направление срезов мелких объектов. Применялась окраска железным гематоксилином по Гейденгайну.

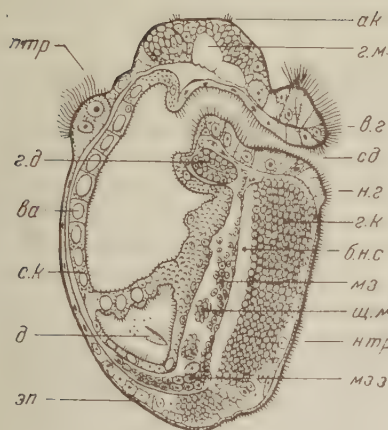
Литературные данные по вопросу о том, какие структуры трохофоры обеспечивают ее движение, весьма различны и противоречивы. Э. Мейер <sup>(2)</sup> дает сложную картину мускулатуры у трохофоры *Lopadorhynchus*. Г. Корн <sup>(3)</sup>, описавший формирование нервной системы у личинок рода *Harmothoe*, отрицает наличие у них мускулатуры на стадии трохофоры. По данным Сентьенс и Брамс <sup>(4)</sup> трохофора не имеет мускулатуры в прямом смысле этого слова, но имеет сократимые элементы, подобные таковым у простейших.

По нашим данным, трохофора *Harmothoe imbricata* имеет размер от 250 до 400 м. Ресничный аппарат трохофоры *H. imbricata* представлен прототрохом, нейротрохом и слабым акротрохом. Прототрох опоясывает тело личинки по экватору. Реснички прототроха расположены в три ряда. С левой стороны от рта в нижнем ряду имеется участок с пучком длинных, неподвижных ресничек, длина которых достигает 200 м. Прототрох является основным двигателем, осуществляющим поступательное движение личинки.

На этой стадии эпидермис состоит из крупных клеток, ядра которых сравнительно бедны хроматином. Только в теменной области трохофоры дифференцируются первые нервные клетки с повышенным количеством зерен хроматина. Трохобласты в области прототроха имеют очень крупные

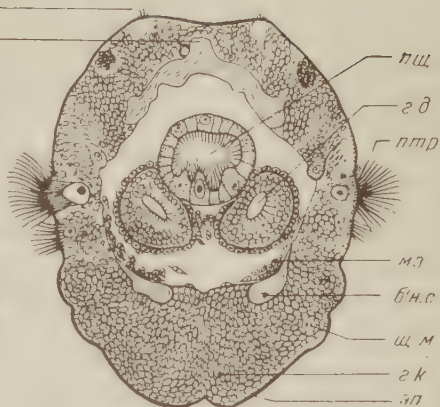
Рис. 1. Формирование мускулатуры и других систем органов у личинок *H. imbricata*. А — сагиттальный срез метатрохофоры; Б — фронтальный срез метатрохофоры; В — фронтальный срез поздней нектохеты; Г — поперечный срез поздней нектохеты. а.к — акротрох; а.л — анальная лопасть; а.у — анальный усик; ац — ацикула, б.к.а. — базальная клетка ацикулы, б.н.с — брюшные нервные стволы, ва — вакуоли в стенке кишечника, в.г — верхняя губа, г.д — глоточные дивертикулы, г.к — ганглиозные клетки, г.м — головной мозг, г.н.а — ганглиозные клетки непарной антенны, д — диатомовая водоросль, к.к — клетки кишечника, м.а — мышцы ацикулы, мз — мезенхима, мз.з — мезодермальный зачаток, м.п — веерообразные мускульные пучки пароподий, н.б.м — непарная брюшная мышца, н.г — нижняя губа, нтр — нейротрох, п — пальпы, п.а — парная антенна, п.б.м — парная брюшная мышца, н.п — нерв пальпы, пс — перистомий, п.т — полость тела, птр — прототрох с трохобластами при основании, пщ — пищевод, р.о — ротовое отверстие, сд — стомодеум, с.к — стенка кишечника, с.м — спинные мышцы, с.т — стебельчатые тела, щ — щетинки, щ.м — щетинконосные мешки, эл — элитры, эп — эпителий

A



200  $\mu$

Б



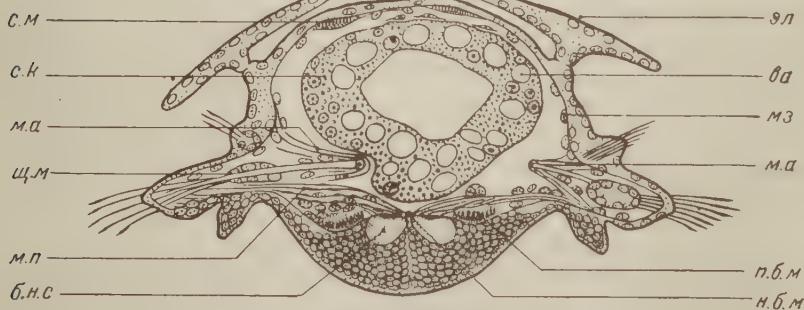
200  $\mu$

а.у а.л г.к н.б.м м.п б.к.а п.б.м к.к п.т р.о п.с н.п п.п.а

В



100  $\mu$





размеры и снабжены большими ядрами. Никаких мускульных элементов дефинитивного характера у трохофоры наблюдать не удастся. Первичные мезодермальные клетки, производные 4 d-бластомера, на этой стадии в небольшом количестве располагаются в первичной полости тела вблизи анальной лопасти. Они имеют крупные размеры, крупные ядра и быстро размножаются, уменьшаясь в размере.

Метатрохофора увеличивается в размере до 500  $\mu$  по длинной оси тела. Имеющиеся ресничные поля усиливаются соответственно размерам тела личинки. Поступательное движение осуществляется по-прежнему прототрохом. На стадии метатрохофоры (рис. 1 А) появляется вполне оформленный зачаток головного мозга, в котором можно различить ганглиозные клетки, очень богатые хроматином, и проводящие участки, лишенные хроматина. Вдоль брюшной стороны метатрохофоры образуется толстый субэпителиальный слой ганглиозных клеток, которые располагаются правильными рядами. Проводящие пути нервной системы образуют пару брюшных нервных стволов, располагающихся на некотором расстоянии друг от друга (рис. 1 Б). Трохофора превращается в метатрохофору в тот момент, когда у нее возникают щетинконосные мешки. С каждой стороны тела возникают 8 пар щетинконосных мешков, которые развиваются в будущие нейроподиальные и нотоподиальные ветви параподий. Нейроподиальные щетинконосные мешки возникают у *H. imbricata* несколько раньше нотоподиальных. Мезодермальный зачаток на этой стадии оказывается вытянутым двумя полосками вдоль брюшной стороны тела. Клетки, составляющие эти полоски, лежат рыхло, особенно по краям, и представляют собой мезенхимную ткань (см. рис. 1 А и Б). Боковые стороны стенки тела и спинная ее поверхность лишены клеток мезенхимы. Мезенхимные клетки брюшной стороны начинают постепенно обрастать возникающие в эктодерме щетинконосные мешки. По мнению Корна <sup>(5)</sup> и Ментона <sup>(6)</sup>, мезодермальные (мезенхимные) клетки индуцируют сегментацию эктодермы, где возникают первые щетинконосные клетки. Однако вряд ли правильно было бы считать, что беспорядочно расположенные структуры мезенхимы могут стимулировать возникновение упорядоченных структур эктодермы (ганглиозные клетки брюшного нервного ствола и щетинконосные мешки). Мы присоединяемся к мнению П. П. Иванова <sup>(2)</sup> и считаем, что метамерия возникает экзогенно.

К этому времени фибриллярные отростки мезенхимных клеток, составляющих брюшные полоски, вытягиваются вдоль главной оси личинки и постепенно формируют продольные мускульные ленты, лежащие параллельно брюшным нервным стволам. У метатрохофоры в области складки стомодеума возникают парные глоточные дивертикулы (см. рис. 1 А и Б).

Ранняя нектохета *H. imbricata* достигает в длину 600  $\mu$  и характеризуется тем, что щетинки нейроподиальных ветвей торчат наружу, хотя параподии на этой стадии еще лишены возможности двигаться. На эписфере появляются округлые зачатки антенн и пальп. Прототрох ранней нектохеты развит настолько, что может еще поддерживать тело личинки в толще воды. Головной мозг ранней нектохеты дифференцирован на отделы. Передний мозг несет нервы к крупным пальпам. Средний мозг имеет хорошо развитые стебельчатые тела (*corpora pedunculata*). Средний мозг иннервирует антенны и глаза. Задний мозг на этой стадии развит слабо. Околоротовые коннективы отходят от вентральной части среднего отдела мозга. Интенсивно размножающиеся мезенхимные клетки постепенно расползаются вдоль стенок тела ранней нектохеты. Отдельные клетки переползают к спинной стороне личинки, а также располагаются на стенке кишечника. Щетинконосные мешки оказываются одетыми в чехлы из мезенхимных клеток. Многие мезенхимные клетки имеют фибриллярные отростки различной длины.

Поздняя нектохета является последней стадией личинки, обитающей в толще воды. Поздняя нектохета достигает в длину 700  $\mu$ . На этой стадии личинка приобретает способность двигаться с помощью параподий и волнообразно изгибает тело. Мускулатура, осуществляющая движение парапо-

дий и изгибание тела, на этой стадии развита уже очень хорошо. Брюшная продольная мускулатура располагается тремя лентами (рис. 1 В и Г). Две сравнительно широкие ленты мышц проходят параллельно брюшным нервным стволам. Эти две ленты брюшных мышц погружены в продольные каналы, проходящие в ганглиозной клеточной массе, которая окружает брюшные нервные стволы (рис. 1 Г).

По средней линии тела, между брюшными нервными стволами, располагается узкая непарная (третья) продольная мышечная лента (см. рис. 1 В и Г). Мускулатура, управляющая движением параподий, состоит из парных веерообразных пучков, имеющих антагонистическое действие. Каждая параподия имеет на этой стадии два веерообразных пучка. Один пучок в передней и один — в задней части параподии. Сокращение переднего пучка толкает параподию вперед, сокращение заднего — назад. Своим широким основанием каждый веерообразный пучок прикреплен вблизи от непарной брюшной мышечной ленты (см. рис. 1 В). Коническая часть пучка прикрепляется к основанию параподии. Кроме того, параподия имеет мускулатуру, управляющую движением пучка щетинок. Это пучки мышц, прикрепленные с одной стороны к основанию ацикулы, а с другой — к стенке параподии (см. рис. 1 В и Г). Сокращение этих мышц заставляет ацикулу вместе с пучком щетинок выставляться за пределы параподии. Фибриллярные отростки мезенхимных клеток спинной стороны тела соединяются в две спинные продольные ленты мышц, которые по толщине и ширине несколько уступают продольным мышцам брюшной стороны (рис. 1 Г). Мезенхима по-прежнему лежит очень рыхло и не образует сплошной выстилки полости тела. На этой стадии личинка сбрасывает прототрох и медленно погружается на дно. При этом она энергично работает параподиями и волнообразно изгибается, пытаясь удержаться в поверхностных слоях воды. Все это время личинка остается восьмисегментной. Только на дне, спустя некоторое время, у нее начинают появляться постларвальные сегменты. Дальнейшее формирование мускулатуры *H. imbricata* наблюдать не удалось.

Все сказанное позволяет сделать следующие выводы. Трохофора *H. imbricata* имеет хорошо развитый ресничный аппарат, приспособленный к активному маневренному движению в толще воды. Какие-либо мускульные элементы дефинитивного характера у трохофоры отсутствуют. На стадии метатрохофоры отдельные мезенхимные клетки брюшной стороны тела приобретают фибриллярные отростки, которые соединяются в продольные мышечные ленты. Однако поступательного движения эта мускулатура не обеспечивает. Движение происходит по-прежнему с помощью ресничек прототроха. Личинка приобретает способность двигаться с помощью параподий и волнообразного изгибания тела на стадии поздней нектохеты. На всех изученных нами стадиях развития *H. imbricata* мезенхима располагается рыхло. Стенки тела имеют неправильные схизоцельные пространства, лишенные эпителиальной выстилки. Этим развитие целома *H. imbricata* существенно отличается от подобной картины у других полихет (4).

Пользуюсь случаем, чтобы выразить глубокую благодарность проф. Е. М. Хейсину и всем сотрудникам лаборатории одноклеточных животных Института цитологии АН СССР за любезную помощь в освоении целлоидин-парафиновой методики.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
12 IX 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Л. А. Зенкевич, Журн. общ. биол., 5, № 3 (1944). <sup>2</sup> П. П. Иванов, Журн. общ. биол., 5, № 2 (1944). <sup>3</sup> Э. А. Мейер, Тр. Казанск. общ. естествоиспыт., 31, в. 4 (1897). <sup>4</sup> D. T. Anderson, Quart. J. Microscop. Sci., 100, part 1 (1959). <sup>5</sup> H. Korn, Zs. wissenschaft. Zool., 161, H. 3/4 (1958). <sup>6</sup> S. M. Manton Phil. Trans. Roy. Soc. London, 215 (1949). <sup>7</sup> H. Seuntjens, W. Braams, Scapel, 111, № 43 (1958).



Я. А. ВИННИКОВ и М. М. СОКОЛОВА

**СОРБЦИЯ ВИТАЛЬНОГО КРАСИТЕЛЯ ВОЛОСКОВЫМИ КЛЕТКАМИ  
КОРТИЕВА ОРГАНА УЛИТКИ МОРСКОЙ СВИНКИ В УСЛОВИЯХ  
ОТНОСИТЕЛЬНОГО ПОКОЯ И ЗВУКОВОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ**

(Представлено академиком И. И. Шмальгаузенем 9 VIII 1960)

В работе Я. А. Винникова и Л. К. Титовой<sup>(1)</sup> было обнаружено закономерное отличие в характере гранулярного отложения прижизненного красителя в волосковых клетках кортиева органа в условиях звукового воздействия, которое свидетельствовало о денатурационных сдвигах, протекающих в их протоплазме во время возбуждения адекватным раздражителем. Со времени работ Чемберса и Флосдорфа<sup>(2)</sup> Д. Н. Насонов и его сотрудники<sup>(3-7)</sup> при помощи сорбционной методики<sup>(3)</sup> показали, что протоплазма клеток самых разнообразных тканей может непосредственно денатурироваться неадекватным звуковым стимулом. При этом кривая сорбции тканей, возбужденных звуковым воздействием, в пределах слышимых частот обнаружила определенное сходство с аудиограммой человека. Таким образом, возникает вопрос, какое выражение находит неспецифическая денатурационная тканевая реакция на звук во время возбуждения волосковых клеток кортиева органа, для которых звуковой раздражитель является адекватным. Далее, каким образом осуществляется специфичность звуковой реакции на звук в кортиевом органе — если в ее основе лежит общая неспецифическая денатурационная реакция. И, наконец, в какой степени способность непосредственной тканевой реакции на звук используется в кортиевом органе, эволюция и условия работы которого, как известно, направлены на всемерную защиту от непосредственного контакта рецепторных волосковых клеток со звуковым стимулом и его адекватной замены химическим холинэргическим механизмом<sup>(9,10)</sup>. Чтобы ответить на поставленные вопросы, были проделаны следующие 3 серии опытов.

В I серии сорбция красителя (нейтрального красного) исследовалась на 10 улитках от 5 животных, находящихся в состоянии относительного покоя (контроль) и на 10 улитках от 5 животных, которые предварительно *in vivo* подвергались звуковому воздействию разной частоты при одной и той же интенсивности в течение 30 мин. или 1 часа.

Во II серии животные предварительно забивались и после быстрой изоляции улиток<sup>(8)</sup> правая из них подвергалась непосредственному воздействию звука разной частоты при одинаковой интенсивности в течение 30 мин. или 1 часа в физиологическом растворе *in vitro*, в термостате, при 37°. Левая улитка — контрольная — не озвучивалась, но также находилась в термостате в физиологическом растворе *in vitro* в течение того же времени. Таким образом, в этой серии 10 улиток подвергались озвучиванию и 10 являлись контрольными.

В III серии исследовалось влияние на сорбцию улиткой красителя при изменении интенсивности звука, но при одной и той же частоте и при воздействии в течение 30 мин. и 1 часа.

Для I и II серий опытов как *in vivo*, так и *in vitro* были применены следующие частоты: 100, 300, 1500, 2000, 2500, 3000, 7000 гц при одинаковой интенсивности — 95 дб. В опытах III серии применялись интенсивности в 20, 40, 70, 80, 95 дб при одинаковой частоте в 2000 гц. Источником звука являлся аппарат ЗГ-10 с динамиком. Животные озвучивались *in vivo*



в специальных боксах. Изолированные *in vitro* улитки озвучивались в термостатах, в низких стаканчиках, на расстоянии 5—7 см от источника звука. Перед вытяжкой красителя от улитки отрезались остатки 8-го нерва и вспомогательные структуры кортиева органа — рейснерова мембрана, сосудистая полоска и др. После колориметрирования интенсивность окраски озвученных улиток выражалась в процентах по отношению к контролю.

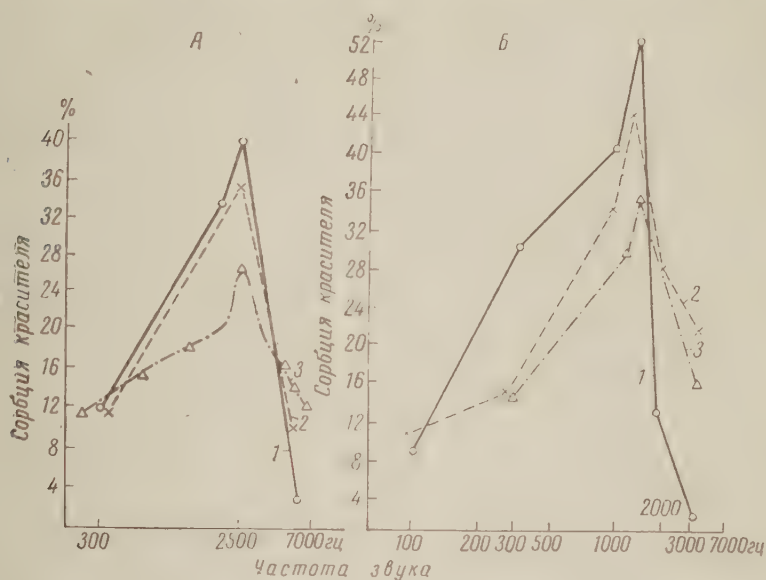


Рис. 1. Окрашиваемость улитки нейтральным красным под влиянием звуков различной частоты при одинаковой интенсивности (95 дБ). А — в течение 30 мин., Б — в течение 1 часа (в процентах к контролю). 1 — улитка *in vivo*; 2 — улитка *in vitro*; 3 — мышцы лягушки по Насонову и Равдонику (4)

На рис. 1 А полученные данные отложены на полулогарифмической шкале. Сплошной линией 1 показана сорбция красителя волосковыми клетками кортиева органа животных, предварительно подвергавшихся воздействию звука. Пунктирной линией 2 показана сорбция красителя волосковыми клетками кортиева органа, подвергнутого воздействию звука после изоляции улитки *in vitro*. На этом же рисунке приведена для сравнения кривая 3, полученная при аналогичных частотах и интенсивности звука Д. Н. Насоновым и К. С. Равдонику (4) на скелетной мышце лягушки.

Анализ этих кривых обнаруживает ряд интересных закономерностей. Все применявшиеся звуковые частоты на целом животном *in vivo* вызывают в протоплазме волосковых клеток кортиева органа определенную реакцию, в результате которой они повышают связывание основного красителя — нейтрального красного. Звуковое воздействие в течение 30 мин. при интенсивности в 95 дБ и частоте 100—300 гц является, судя по сорбции красителя, минимальным (12%) для улитки, озвученной как *in vivo*, так и *in vitro*. Затем сорбция красителя резко возрастает при воздействии 2000 гц (32%), достигая своего максимума при 2500 гц (36%) *in vitro* и 42% *in vivo*, после чего происходит резкое падение кривой сорбции и ее обрыв на уровне около 7000 гц. Следует отметить несколько более высокий уровень сорбции красителя при воздействии звука на кортиев орган животных *in vivo*, чем *in vitro*. Если сравнить кривую сорбции красителя кортиевым органом с его сорбцией скелетными мышцами лягушки при воздействии звуком аналогичных частоты и интенсивности (4), то бросается в глаза их сходство. Уровень наиболее высокой сорбции красителя и появление мышечных контрактур также происходит между частотами в 2000—2500 гц (сорбция 28%).

Звуковое воздействие в течение 1 часа при интенсивности в 95 дБ показывает при частоте в 100 гц минимальное связывание красителя (рис. 1 Б). Затем, с увеличением звуковой частоты связывание красителя постепенно нарастает, давая подъемы в области 300 гц (30%), затем 1500 гц (40%), и достигает максимальной величины при 2000—2500 гц (52%). Следовательно, последние частоты для кортиева органа морской свинки, озвученной в течение как 30 мин., так и 1 часа, дают отчетливый максимум сорбции красителя *in vivo* и *in vitro*, после чего, несмотря на увеличение применявшихся частот, степень сорбции красителя падает. Согласно некоторым морфофизиологическим данным, частота в 2000—2500 гц для уха морской свинки является естественным экологическим пределом, после которого восприятие звуковых стимулов начинает падать<sup>(11)</sup>.

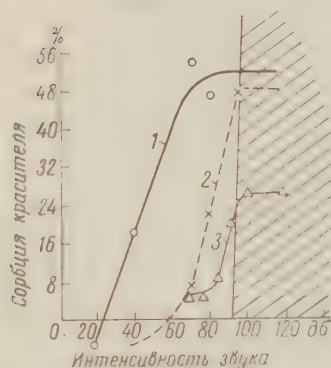


Рис. 2. Окрашиваемость улитки нейтральным красным под влиянием звуков различной интенсивности при одинаковой частоте (2000 гц) в течение 1 часа. 1 — улитка *in vivo*; 2 — улитка *in vitro*; 3 — мышца лягушки

Сорбция красителя мышечной ткани, подвергнутой звуковому воздействию в течение 1 часа, также обнаруживает максимальное значение на уровне 2500 гц (рис. 1 Б).

Изменение кривой сорбции красителя при частоте 2000 гц и различной интенсивности показано на рис. 2. Кривая 1 показывает постепенное возрастание сорбции красителя улиткой, озвученной как *in vivo*, так и *in vitro*, при 40—80—90—100 дБ (48% *in vivo*, 40% *in vitro*). Эти данные также совпадают с эколого-физиологическими наблюдениями по восприимчивости интенсивности звука у морских свинок, для которых интенсивность 80—90 дБ является наиболее адекватной<sup>(11)</sup>. Внизу показана сорбция красителя мышцей лягушки (кривая 3), которая в общем повторяет очертания предыдущих кривых, давая наиболее высокий уровень сорбции в пределах 80—95 дБ.

Сопоставление кривых сорбции красителя кортиевым органом улитки морской свинки при воздействии на нее звуком в течение 30 мин. и 1 часа (рис. 1) как *in vivo*, так и *in vitro* подчиняется сходным количественным закономерностям. Несколько более высокий процент сорбции красителя в условиях воздействия звука *in vivo*, чем *in vitro*, можно объяснить тем обстоятельством, что в составе целого организма слуховое раздражение регулируется вегетативным эфферентным пучком Расмуссена, как это показали опыты с биотоками, т. е. связано с воздействием центральных частей слухового анализатора<sup>(12)</sup>. Возрастание кривой сорбции (10%) при воздействии звука на улитку в течение 1 часа свидетельствует о повышении денатурационных процессов в длительно функционирующем кортиевом органе. Такое же повышение имеет место и в мышце лягушки во время длительных звуковых воздействий. Вместе с тем полученные нами данные показывают, что характер общей сорбции красителя в кортиевом органе морской свинки при звуковом воздействии в пределах слышимых частот аудиограммы человека аналогичен сорбции красителя другими озвученными тканями позвоночных животных. Это обстоятельство свидетельствует о том, что в основе полученного сходства лежат одни и те же денатурационные изменения протоплазмы. Они протекают в сходных количественных закономерностях как при опосредованном действии звука на улитку *in vivo*, через ряд вспомогательных анатомических структур, включая волновые движения базилярной и текториальной мембран, пери-эндолимфы и работу холинэргического механизма<sup>(9, 10)</sup>, так и при непосредственном стимулировании звуком изолированной улитки *in vitro*, где все перечисленные дополнительные моменты отсутствуют.

Таким образом, сорбционная методика действительно отражает опреде-

ленные субстанциональные сдвиги, которые происходят в кортиевом органе во время звукового воздействия. Естественно, что элементы кортиева органа оказались более чувствительными, по сравнению с мышцами, к аналогичным звуковым частотам, что выражается в увеличении степени сорбции красителя улиткой.

Итак, все ткани современных позвоночных, включая кортиев орган, отвечают на звуковое воздействие сходной количественной и качественной неспецифической реакцией. Однако для волосковых клеток эта неспецифическая денатурационная реакция вызывается закрепившимся в течение эволюции адекватным раздражителем — звуком. Волосковые клетки кортиева органа отвечают, по сути дела, неспецифической общей реакцией — денатурацией своих белков, которая, однако, одновременно характеризует ее специфическое состояние возбуждения. Специфичность реакции выражается в повышении чувствительности к звуковому раздражителю со стороны рецепторных клеток кортиева органа, отличающихся от других тканей, например мышц, при воздействии одних и тех же звуковых частот или интенсивностей более высокой сорбцией красителя.

Таким образом, во время эволюции кортиева органа для возбуждения волосковых клеток естественным отбором была использована и «отобрана» соответствующим образом исходная тканевая неспецифическая реакция на звук. Эта реакция, по всей вероятности, определяется характером резонанса (детонации) на звук белковых полипептидных цепей протоплазмы клеток позвоночных животных. В кортиевом органе, который хотя сам непосредственно *in vivo* со звуком не контактирует (<sup>9</sup>, <sup>10</sup>), сохраняется, однако, именно эта исходная тканевая реакция. Иначе звуковое ощущение не отражало бы адекватно реальной действительности — энергии звуковой волны. Такое адекватное отражение звуковой энергии стало возможным благодаря развившемуся во время эволюции идеальному процессу механического «резонирования» на звуковые частоты со стороны вспомогательных структур среднего и внутреннего уха, которое позволяет волосковым клеткам воспринимать волновые колебания с точностью до 1% диаметра атома водорода (<sup>13</sup>).

Институт эволюционной физиологии им. И. М. Сеченова  
Академии наук СССР

Поступило  
9 VII 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Я. А. Винников, Л. К. Титова, ДАН, 116, № 2, 227 (1957). <sup>2</sup> L. A. Chambers, E. W. Flosdorf, J. Biol. Chem., 114, 75 (1936). <sup>3</sup> А. А. Браун, М. Ф. Иванов, Арх. анат., гистол. и эмбриол., 12, 1 (1933). <sup>4</sup> Д. Н. Насонов, К. С. Равдоник, Физиол. журн. СССР, 33, 569 (1947). <sup>5</sup> Д. Н. Насонов, К. С. Равдоник, ДАН, 71, № 5, 985 (1950). <sup>6</sup> С. Н. Романов, Физиол. журн. СССР, 40, 1 (1954). <sup>7</sup> Д. Н. Насонов, Д. Л. Розенталь, ДАН, 41, № 6, 1163 (1950). <sup>8</sup> Я. А. Винников, Л. К. Титова, Арх. анат., гистол. и эмбриол., 36, № 4, 82 (1959). <sup>9</sup> L. Gisselson, Acta otolaryng., Suppl., 82, 1 (1955). <sup>10</sup> Я. А. Винников, Л. К. Титова, ДАН, 119, № 1, 164 (1958). <sup>11</sup> U. Merkle, Zs. Anat. u. Entwicklungsgesch., 117, 504 (1953). <sup>12</sup> Г. В. Гершунин, Физиол. журн. СССР, 65, № 7, 772 (1959). <sup>13</sup> P. Fatt, B. Katz, J. Physiol., 115, 320 (1951). <sup>14</sup> H. Engström, J. Wersall, Exp. Cell. Res., suppl. 5, 460 (1958).



Д. В. ЮИР, В. ПОПЛ и Д. М. РОСС (D. W. EWER, W. POPLÉ, D. M. ROSS)  
СУЛЬФИДРИЛЬНЫЕ ГРУППЫ И НЕРВНОМЫШЕЧНАЯ  
АКТИВНОСТЬ У БЕСПОЗВОНОЧНЫХ

(Представлено академиком В. А. Энгельгардтом 12 XII 1960)

Коштоянц<sup>(1)</sup> приводит доводы в пользу того, что существует тесная связь между сульфгидрильными группами и активностью возбудимых и сократимых тканей:  $\text{CdCl}_2$ , блокирующий обмен SH-групп, угнетает ответ сократимого белка на АТФ (а), реакции парамеций в ответ на удары гальванического тока (б) и сокращения сердца млекопитающих и его ЭКГ (в); цистеин и восстановленный глутатион (GSH) — вещества, содержащие свободные SH-группы, снимают эти эффекты угнетения. Кадмий (или серебро) и цистеин оказывают сходное действие на возбудимость седалищного нерва и сокращения сердца лягушки<sup>(2,3)</sup>. Упоминалось также о том, что SH-группы вовлекаются в медленную периодическую активность беспозвоночных, например морских анемон *Actinia equina*<sup>(4,5)</sup>. Эти ритмические движения беспозвоночных, обнаруженные на изолированных препаратах, лишенных всех афферентных влияний, за исключением местных, рассматривались как примеры «спонтанной» активности<sup>(6-8)</sup>. Мы проверили действие хлористого кадмия, цистеина и GSH на *Actinia*, на препаратах голотурии *Cuscutaria* и морских анемонах *Calliactis*. При максимальном укорочении все они давали сокращения, длящиеся 2 мин. и более, а иногда ритмически сокращались с частотой 1 сокращение в 10—30 мин.<sup>(8-11)</sup>. Нам хотелось узнать, в какой мере эти ритмы, происходящие в результате взаимодействия неспецифических возбуждающих и тормозных влияний, зависят от доступности SH-групп, что соответствует взглядам, изложенным в работах Коштоянца<sup>(1)</sup>.

*Actinia*. Наши экземпляры *Actinia equina* (из порта Альфреда в Южной Африке и с Южного берега Англии), не похожие на тех, которыми пользовались Х. С. Коштоянц и Н. А. Смирнова<sup>(4)</sup>, давали «спонтанную» активность колонны и сфинктера. Хлористый кадмий в концентрации  $1 \cdot 10^{-4}$  М уменьшал ответы на раздражение и вызывал невозбудимость через 90 мин., а при более высоких концентрациях — скорее. В морской воде восстановление наступало быстро. Наши результаты относительно действия цистеина на *Actinia*, находящуюся под действием кадмия, не совсем согласуются с прежними данными. Цистеин ( $1 \cdot 10^{-3}$  М) только слегка снимал кадмиевое угнетение, частично восстанавливая тонус, но не восстанавливая активность. Сам по себе цистеин ( $1 \cdot 10^{-3}$  М) не оказывал никакого действия, за исключением действия на голодных животных, у которых он вызывал ответ, похожий на нормальную пищевую реакцию. Мы пришли к выводу, что наши актинии давали настолько непостоянную активность и настолько различные ответы на раздражения, что полученные на них данные нельзя сравнивать с результатами, полученными на актиниях Черного моря<sup>(4)</sup>.

*Calliactis*. Препараты колонны морских анемон *Calliactis parasitica* после удаления из тела животного периодически сокращаются каждые 10—30 мин. в течение нескольких дней. Эта активность быстро и полностью подавляется хлористым кадмием в концентрации до  $1 \cdot 10^{-4}$  М (рис. 1 а, б) \*. Мышца теряет также тонус, и препарат прекращает отвечать на раздражение. Цистеин ( $1 \cdot 10^{-3}$  М) в известной мере снимает действие кадмия. При этом тонус быстро восстанавливается (рис. 1 б), возобновляется ритмическая активность, однако амплитуда сокращений мало сравнима с амплитудой сокращения препаратов, не подвергавшихся этим воздействиям.

\* Это исправляет прежнюю ошибку одного из нас<sup>(8)</sup>.

Цистеин является сильным стимулирующим веществом, вызывающим немедленное сокращение и подъем фонового тонуса, а также периодические сокращения с частотой, превышающей частоту сокращений в норме (рис. 1 а). GSH ( $1 \cdot 10^{-3}$  М) вызывает аналогичный эффект (рис. 1 в). Следовательно, этот препарат действует по схеме, описанной Х. С. Коштыянцем (<sup>1,5</sup>), и может быть в дальнейшем использован в опытах по изучению подавления активности кадмием и ее восстановления цистеином.

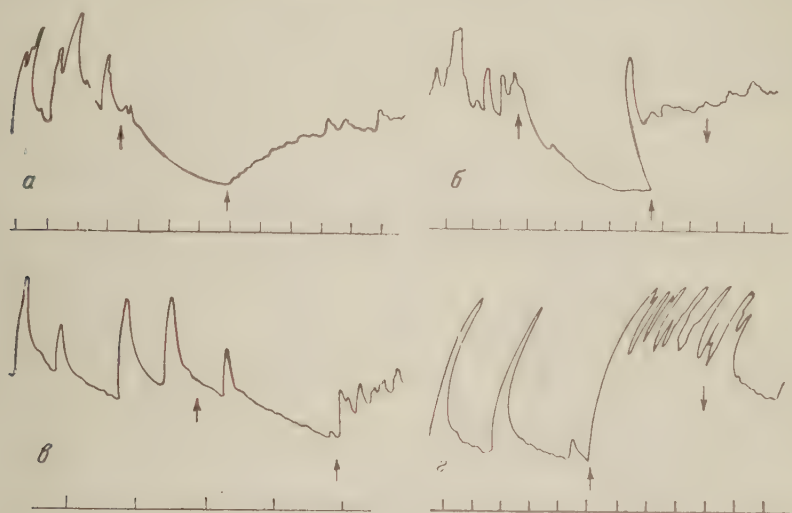


Рис. 1. Длительная запись активности препарата колонии *Calliactis*. а — без воздействия в течение 35 мин., затем (стрелка 1) введение  $\text{CdCl}_2$  в концентрации  $1 \cdot 10^{-4}$  М в течение 33 мин., и (стрелка 2) действие цистеингидрохлорида ( $1 \cdot 10^{-3}$  М) на фоне действия  $\text{CdCl}_2$ ; б — без воздействия в течение 35 мин., затем (стрелка 1) действие  $\text{CdCl}_2$  ( $1 \cdot 10^{-4}$  М) в течение 33 мин. и (стрелка 2) действие цистеингидрохлорида ( $1 \cdot 10^{-3}$  М) в течение 30 мин.; стрелка 3 — отмывание свежей морской водой; в — без воздействия в течение 40 мин., затем (стрелка 1) действие  $\text{CdCl}_2$  ( $2,6 \cdot 10^{-4}$  М) в течение 27 мин. и (стрелка 2) действие восстановленного глутатиона ( $6 \cdot 10^{-4}$  М) в течение 20 мин.; г — без воздействия в течение 56 мин., затем (стрелка 1) действие цистеингидрохлорида ( $1 \cdot 10^{-3}$  М) в течение 30 мин. и (стрелка 2) отмывание свежей морской водой. Отметки времени: а, б и г — 10 мин., в — 15 мин.

Мы исследовали действие и других тяжелых металлов с целью выяснить, не являлось ли действие кадмия угнетением, обычно вызываемым тяжелыми металлами. При этом медь, цинк и кобальт оказывали действие, совершенно отличное от действия кадмия: медь вызывала контрактуру, но активность полностью не прекращала; цинк уменьшал активность, не меняя тонуса; кобальт оказывал только слабое действие на тонус и активность. Цистеин ни одному из этих эффектов не противодействовал. Таким образом, кадмий действовал своеобразно и, судя по совместному действию его с цистеином, вывод о том, что он действует главным образом на метаболизм SH-групп в этом препарате, является вполне обоснованным. Другие аминокислоты — *l*-гистидин и *l*-триптофан — и вещества, не содержащие свободных SH-групп, такие как цистин и окисленный глутатион, не оказывают действия по снятию кадмиевого угнетения наподобие цистеина. Более того, этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТК) — агент, образующий с тяжелыми металлами кольцо — благодаря своим координационным связям не снимает кадмиевого угнетения. Следовательно, снятие цистеином кадмиевого угнетения на препаратах *Calliactis* — высоко специфический процесс, который нельзя объяснить связыванием кадмия, которое может осуществлять любая аминокислота или вещество с координационными связями.

Препараты *Calliactis* содержат и мышцу, и нерв, а поэтому полученные на них эффекты можно отнести за счет воздействия как на каждый из них в отдельности, так и на оба эти компонента вместе. Используя двухкамер-



ную ванночку, в которой отдельно можно подвергать воздействию полосу колонны и находящийся на ее поверхности ганглий (<sup>10</sup>), авторы показали, что кадмий не блокирует проведения и способности к ответам во всей нервной сети, чем он отличается от магния, подавляющего проведение в нервах (<sup>12</sup>).

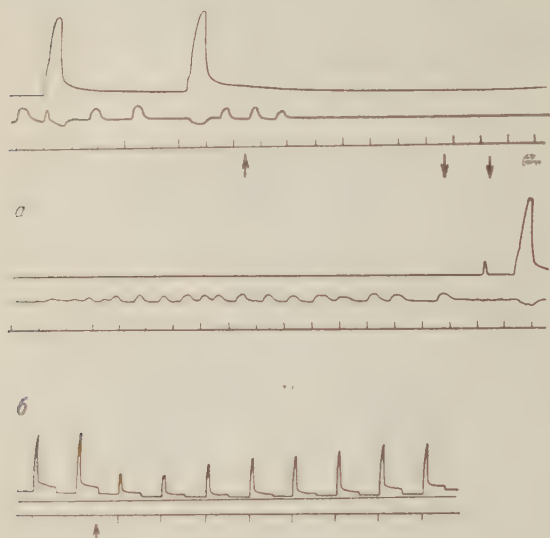


Рис. 2. Записи активности и ответов *Cuscutaria*. а — длительная запись ретракторной мышцы (верхняя) и продольной мышцы (средняя) в течение 3,5 час.; время (нижняя запись) соотметкой через 5 мин. Стрелка 2 — действие на препарат  $\text{CdCl}_2$  ( $1 \cdot 10^{-4}$  М); стрелки 2 и 3 — отмывание морской водой; б — ответы ретракторной мышцы на прямое электрическое раздражение с 4-минутными промежутками; в промежутки между ответами 2 и 3 на препарат действовали  $\text{CdCl}_2$  ( $1 \cdot 10^{-3}$  М) в течение 2 мин. (стрелка)

ной мышц (рис. 2а). Активность восстанавливается после отмывания кадмия. Никаких доказательств антагонизма между кадмием и веществами, содержащими свободные SH-группы, на этих препаратах не было обнаружено. Смеси  $5 \cdot 10^{-3}$  М SH и  $1 \cdot 10^{-3}$  М  $\text{CdCl}_2$  или  $1 \cdot 10^{-3}$  М SH и  $1 \cdot 10^{-4}$  М  $\text{CdCl}_2$  обладают такой же угнетающей активностью, как и один хлористый кадмий. Восстановление после действия хлористого кадмия происходит быстрее, если препараты отмываются в морской воде, содержащей цистеин. Цистеин в концентрации  $5 \cdot 10^{-3}$  М (максимальная концентрация в морской воде при нормальной рН или при рН 8,3) и GSH ( $1 \cdot 10^{-3}$  М) не оказывают действия на активность, но иногда вызывают легкое увеличение фонового тонуса.

Изолированные тяжи ретракторной мышцы, содержащие только мышечные волокна и обрывки подходящих к ним аксонов, отвечают на прямое электрическое раздражение (прямоугольные импульсы длительностью 2 мсек. и интенсивностью 2—4 в). Этот ответ не подвергается воздействию кураре, но угнетается хлористым кадмием в концентрации  $1 \cdot 10^{-4}$  М (рис. 2 б) и подавляется хлористым кадмием в концентрации  $1 \cdot 10^{-3}$  М; в том случае, если время действия кадмия превышало 10 мин., полного восстановления не наступало. Угнетение этого ответа хлористым кадмием не уменьшается при внесении цистеина ( $5 \cdot 10^{-3}$  М). Таким образом, существует прямое действие кадмия на эту мышцу, а вопрос о том, оказывает ли кадмий также действие и на мионевральные соединения, настоящей методикой исследования не может быть решен. Следовательно, на *Cuscutaria* не было обнаружено связи между метаболизмом SH-групп и периодическими циклами возбуждения и угнетения, трактуемой Х. С. Коштойнцем в качестве основного свойства ритмической активности беспозвоночных. Не исключена возможность, что пря-

На основании этих опытов был сделан вывод о том, что кадмий и цистеин действуют непосредственно на мышцу, а возможно — и на мионевральные соединения.

**Сиситагиа.** Препаратам ретрактора глотки и продольных мышц глотурии *Cuscutaria sykion* можно создать условия, в которых «спонтанная» активность будет значительно ниже максимума (<sup>8</sup>). Активность можно увеличить или уменьшить факторами, которые меняют равновесие между возбуждающими и угнетающими влияниями. Поэтому с помощью хлористого кадмия и цистеина можно определить количества SH-групп, обуславливающие состояния возбуждения и угнетения препарата.

При работе по уже описанному методу (<sup>8</sup>) обнаружено, что хлористый кадмий ( $1 \cdot 10^{-4}$  М) угнетает активность как продольной, так и ретрактор-



мое действие кадмия на мышцу может маскировать другие эффекты. Однако несомненно, что стимулирующее действие цистеина или GSH на свойственную этим препаратам активность отсутствует.

Точка приложения и способ воздействия кадмия. Эти данные содержат некоторые доказательства того, что кадмий действует непосредственно на мышцу, а не на нерв, поскольку мышца *Susimaria* оказывается невозбудимой, а нервная проводимость *Calliactis* не подвергается воздействию кадмия. Кроме того, известно, что кадмий подавляет сердечные сокращения, не нарушая активности синусного узла <sup>(1)</sup>. С другой стороны, кадмий быстро блокирует проведение возбуждения в изолированных нервах лягушки, правда в очень высоких концентрациях ( $1 \cdot 10^{-2}$  M) <sup>(2)</sup>. Нами было показано, что препарат седалищный нерв — икроножная мышца *Xenopus laevis* становится невозбудимым через 2 часа после обработки его хлористым кадмием в концентрации  $1 \cdot 10^{-4}$  M. В отличие от *Susimaria*, мышечные волокна *Xenopus* не отвечают на прямое электрическое раздражение после того, как исчезает ответ на непрямое раздражение. Кроме того седалищный нерв сохраняет возбудимость в течение 4 час. в растворе хлористого кадмия ( $1 \cdot 10^{-2}$  M), поскольку толстый эпинеуральный слой служит в качестве барьера. Таким образом, с первого взгляда кажется, что кадмий действует на нервномышечные соединения этого препарата, хотя можно предположить, что его воздействию подвергаются и тонкие веточки седалищного нерва.

Несмотря на то, что кадмиевое угнетение у *Calliactis* частично снимается веществами, которые имеют свободные SH-группы, кадмиевое угнетение *Susimaria* этими веществами не снимается. На препарате *Xenopus* кадмиевое угнетение также не снимается цистеином ( $5 \cdot 10^{-3}$  M), но при одновременном введении цистеина и хлористого кадмия угнетения не наступает.

Очевидно, только какие-то мионевральные системы в своей активности и способности к ответам зависят от SH-групп. Необходимы дальнейшие сравнительно-физиологические исследования для того, чтобы выяснить, насколько установленное соотношение между количеством SH-групп и функциональным состоянием применимо к различным мионевральным системам и составляющим их частям. Следует также учесть новые сведения о действии двухвалентных металлов на сократимое вещество, экстрагированное глицерином из мышцы <sup>(13)</sup>.

Рассмотрев эти результаты в свете общей проблемы природы так называемой «спонтанной» активности нервномышечных образований, можно предположить, что эта активность в действительности может быть связана каким-то образом с метаболизмом SH-групп у актиний, но у голотурий эта связь отсутствует. Трудно ожидать, чтобы один фактор метаболизма вовлекался в разные типы соотношений возбуждения — торможения, которые определяют медленные периодические движения различных животных.

Отдел зоологии Родосского университета  
Грехамстаун, Южная Африка  
Отдел зоологии Университетского колледжа  
Лондон, Англия

Поступило  
28 XI 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> X. C. Коштойанц, Белковые тела, обмен веществ и нервная регуляция, Изд. АН СССР, 1951. <sup>2</sup> J. del Castillo-Nicolau, H. J. Hufschmidt, Nature, 167, 146 (1951). <sup>3</sup> J. del Castillo-Nicolau, H. J. Hufschmidt, G. C. Конесси, Experientia, 7, 153 (1951). <sup>4</sup> X. C. Коштойанц, Н. А. Смирнова, ДАН, 104, 662 (1955). <sup>5</sup> Ch. S. Koshtoyants, XV Intern. Congr. Zool., London, 1959, p. 841. <sup>6</sup> E. J. Batham, C. F. A. Pantin, J. Exp. Biol., 27, 290 (1950). <sup>7</sup> G. P. Wells, Symp. Soc. Exp. Biol., 4, 127 (1950). <sup>8</sup> W. Pople, D. W. Ewer, J. Exp. Biol., 35, 712 (1958). <sup>9</sup> M. Needler, D. M. Ross, J. Marine Biol. Assoc. U. K., 37, 789 (1958). <sup>10</sup> D. M. Ross, J. Exp. Biol. (in press). <sup>11</sup> D. W. Ewer, J. Exp. Biol. (in press). <sup>12</sup> D. M. Ross, C. F. A. Pantin, J. Exp. Biol., 17, 61 (1940). <sup>13</sup> K. A. P. Edman, Acta physiol. Scand., 43, 275 (1958).

А. М. ЛОПУХИНА

ВЛИЯНИЕ *TRIAENOPHORUS NODULOSUS* PALLAS  
(CESTODA, PSEUDOPHYLLIDEA) НА СЕГОЛЕТКОВ  
РАДУЖНОЙ ФОРЕЛИ

(Представлено академиком Е. Н. Павловским 12 IX 1960)

Для выяснения влияния плероцеркондов *Triaenophorus nodulosus* на организм форели было проведено исследование сеголетков радужной форели из участка Центральной экспериментальной станции ГосНИОРХ «Ропша». Рыбы выращивались в маленьком прудике площадью около 100 м<sup>2</sup>, питающемся непосредственно из Головного пруда, в котором щука заражена половозрелыми формами указанного паразита. Всего при осеннем облове выловлено 100 форелей. Все они измерялись, взвешивались, исследовались на наличие *T. nodulosus*. С целью выяснения общей зараженности исследуемых рыб 15 из них были подвергнуты полному паразитологическому вскрытию, еще у 15 просмотрены только кишечники, поскольку при полном паразитологическом вскрытии кроме *T. nodulosus* встречены скребни в кишечнике. Для установления влияния триэнорофуса на кровь сделаны мазки, определено количество гемоглобина. Зараженная и незараженная печень зафиксированы для гистологических исследований.

В настоящей статье приводится не весь материал исследования, а только данные о влиянии паразита на размеры, вес, упитанность и кровь исследованных рыб.

Из 100 сеголетков радужной форели *T. nodulosus* обнаружен у 42 (42%), из них у 7 в полости тела, у 31 в печени, у 4 в печени и в полости тела. Интенсивность заражения, как правило, не определялась, так как зараженная печень фиксировалась для гистологических исследований. Можно, однако, предположить, что в большинстве случаев были один-два паразита. Иногда они находились в свернутом состоянии в четко отграниченных округлых цистах, чаще пронизывали паренхиму печени, будучи окруженными слоем соединительной ткани. Гибели от триэнорофоза среди исследованных рыб не отмечено.

Из 30 рыб, у которых были исследованы кишечники, скребни (*Pseudochipponhynchus clavula*) найдены у 24 (80%). Средняя интенсивность заражения 18 экземпляров. Прободения кишечника и сильного воспаления не отмечено. Скребни были найдены как у рыб, зараженных *Triaenophorus*, так и свободных от него. Так как форелей, не зараженных *P. clavula*, было очень ограниченное количество, пришлось использовать весь имеющийся материал. Это представилось возможным благодаря тому, что при сравнении зараженных и не зараженных скребнями рыб не обнаружено никаких различий по тем показателям, по которым они имеются при заражении триэнорофусом.

В табл. 1 приведены данные о длине (три промера: *L* — полная длина, *S* — до конца средних лучей хвостового плавника, *l* — до основания лучей хвостового плавника), весе и упитанности зараженных и не зараженных триэнорофусом рыб. Из зараженных взяты лишь те, у которых паразит обнаружен в печени, так как находящийся в полости тела *Triaenophorus* не может причинить такого вреда, как при локализации в печени — органе, го-



раздо более чувствительном. На это, в частности, указывает и Шеуринг (1), отмечая, что при эпизоотии в первую очередь погибают форели с печеночной формой триэнофороза. Введение в таблицу материала по форелям, у которых триэнофорус локализовался в брыжейке, могло бы нарушить четкость данных о влиянии его на организм хозяина.

Таблица 1

	Число иссл. рыб	$L$ , см	$S$ , см	$l$ , см	$g$ , г	Козф. упитан. по Фультону
Зараженные рыбы	35	$8,76 \pm 0,13$	$8,48 \pm 0,11$	$7,6 \pm 0,13$	$5,57 \pm 0,22$	$0,94 \pm 0,015$
Незаражен. рыбы	58	$9,7 \pm 0,16$	$9,0 \pm 0,1$	$8,16 \pm 0,16$	$8,9 \pm 0,11$	$0,97 \pm 0,004$
$t$		4,7	3,5	2,8	9,7	1,9

В табл. 1, кроме средних величин, приведены их средние ошибки ( $\sigma/\sqrt{n}$ ); величина  $t$  необходима для проверки достоверности разницы средних (в данном случае разницы в длине, весе и упитанности зараженных и незараженных рыб).

Таблица 2

	Исследование гемоглобина		Исследование белой крови			
	число иссл. рыб	гемоглобин, %	число иссл. рыб	лимфоциты, %	моноциты, %	полиморфно- ядерн. лейкоц., %
Зараженные рыбы	15	$42,84 \pm 1,11$	14	$70,9 \pm 2,8$	$20,2 \pm 2,5$	$8,7 \pm 1,75$
Незаражен. рыбы	18	$45,9 \pm 1,35$	14	$87,2 \pm 1,6$	$6,8 \pm 1,3$	$6,0 \pm 1,2$
$t$		1,75		4,9	4,8	

Для достоверности 99 : 1 ( $P = 0,01$ ) величина должна быть не менее 2,5. Вычисляется  $t$  по формуле  $\frac{\bar{x} - \bar{x}_1}{\sqrt{m_2 + m_1^2}}$  (2), где  $\bar{x}$  и  $\bar{x}_1$  — полученные средние, а  $m$  и  $m_1$  — их средние ошибки.

Как видно из табл. 1, у зараженных *Triaenophorus* форелей длина и особенно вес значительно меньше таковых у незараженных. Намечается также тенденция к уменьшению коэффициента упитанности у зараженных рыб, однако различия здесь настолько незначительны, что о достоверности их говорить пока нельзя. Можно было бы даже предположить, что эти различия вызваны разницей в длине зараженных и незараженных рыб (с ростом рыбы коэффициент упитанности может меняться). Однако при сравнении среднего коэффициента упитанности у зараженных и незараженных рыб одного размера (от 8,5 до 9 см) получаются такого же порядка различия, как и приведенные в таблице.

В литературе имеются неоднократные указания на то, что заражение рыб некоторыми паразитами вызывает отставание их в росте, снижает вес и упитанность (3, 4). Для трехлеток ручьевой и радужной форели соответственные



данные приведены К. И. Новиковой<sup>(5)</sup>, которая на основании собранного ею материала приходит к выводу, что у зараженных рыб размеры, вес и упитанность ниже таковых у незараженных.

Различия в данных о влиянии *T. podulosus* на упитанность форели, полученные нами и Новиковой, объясняются, по-видимому, тем, что в цитируемой статье вместо коэффициента упитанности приведено лишь отношение среднего веса к средней длине — величина резко увеличивающаяся с увеличением размера рыб. При вычислении же на основании приведенных в статье Новиковой данных коэффициента упитанности по Фультону получаются для исследованных ею форелей из всех прудов противоположные результаты: упитанность зараженных рыб даже выше таковой у незараженных.

Одним из показателей безвредного влияния паразита на организм рыб является изменение лейкоцитарной формулы их крови<sup>(3)</sup>. В частности, при наличии в организме хозяина воспалительного очага, вызванного паразитом, как правило, увеличивается процент фагоцитирующих элементов.

У исследуемых форелей кровь бралась пастеровской пипеткой из хвостовой артерии, мазки готовились обычным

Рис. 1. Клетки крови у сеголетков радужной форели, зараженных *Triaenophorus podulosus*. а — эритроцит, б — лимфоцит, в — моноцит, г — полиморфноядерный лейкоцит

способом и окрашивались по способу Панненгейма. Гемоглобин определялся по Сали. Лейкоцитарная формула подсчитывалась при просмотре 200 лейкоцитов.

В крови сеголетков радужной форели обнаружено три формы лейкоцитов.

1. Лимфоциты (рис. 1 б): небольшие округлые клетки с плотным ядром и тонким ободком протоплазмы; иногда протоплазма может вообще отсутствовать (голаядерные лимфоциты). Ядро красится по Паппенгейму в розовато-фиолетовый цвет, протоплазма — в синий или голубой.

2. Моноциты (рис. 1 в): крупные клетки с большим ядром бобовидной формы или овальным с небольшой выемкой. Плазма сильно вакуолизирована, по периферии клетки красится в синий цвет, у ядра в голубой. Иногда это светлое голубое поле находится лишь в области выемки ядра.

3. Полиморфноядерные лейкоциты (рис. 1 г): клетки несколько крупнее лимфоцитов. Ядро неправильной формы, часто с несколькими лопастями, имеет четкие границы, красится в розовато-фиолетовый цвет. Протоплазма голубая, светлая, чаще гомогенная.

Зернистые лейкоциты у сеголетков радужной форели не обнаружены.

Данные о картине крови зараженных и незараженных рыб приведены в табл. 2. Необходимо отметить, что при количестве исследованных рыб менее 30 значение величины *t* должно быть, для сохранения той же степени достоверности, несколько выше, в данном случае не менее 2,98<sup>(2)</sup>.

Изучение лейкоцитарной формулы показывает, что при инвазии форелей *T. podulosus* увеличивается процент моноцитов и снижается процент лимфоцитов; так, у зараженных рыб моноцитов 20%, лимфоцитов 70,9%, у незараженных соответственно 6,8 и 87,2%. Так как различия в количестве гемоглобина у зараженных и незараженных форелей незначительны, нельзя сказать, что заражение тринофорусом исследованных рыб вызвало уменьшение у них в крови гемоглобина, тем более, что для обеих групп показатели находятся в пределах нормы<sup>(6)</sup>.

Таким образом, проведенные исследования показывают, что наличие в печени сеголетков радужной форели плероцеркоидов *Triaenophorus podulosus* вызывает значительные изменения в организме инвазированных ими.

рыб. У зараженных форелей снижается темп роста, средний вес их значительно ниже, чем у незараженных. В белой крови увеличивается процент моноцитов. Намечается тенденция к снижению упитанности у зараженных рыб. Различия в количестве гемоглобина в крови зараженных и незараженных форелей очень незначительны, для обеих исследованных групп рыб показатели эти находятся в пределах нормы.

Государственный научно-исследовательский институт  
озерного и речного рыбного хозяйства

Поступило  
[6 IX 1960]

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> L. Scheuring, Zs. Fischerei, 22, 903 (1923). <sup>2</sup> Р. А. Фишер, Статистические методы для исследователей, 1958. <sup>3</sup> О. Н. Бауер, Основные проблемы паразитологии рыб, 1958, стр. 90. <sup>4</sup> Г. К. Петрушевский, Е. П. Когтева, Зоол. журн., 33, 2, 395 (1954). <sup>5</sup> К. И. Новикова, За рыбную индустрию Севера, № 6, 23 (1934). <sup>6</sup> М. Н. Остроумова, Изв. Всесоюз. научно-иссл. инст. озерн. и речн. рыбн. хоз., 43, № 3, 3 (1957).

